ASSOCIAZIONE ITALIANA DI CHIMICA
ROMA

RAFFAELE PIRIA

LAVORI SCIENTIFICI E SCRITTI VARI

RACCOLTI DA D. MAROTTA

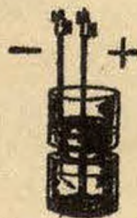
ROMA
TIPOGRAFIA EDITRICE ITALIA
1932-X

ASSOCIAZIONE ITALIANA DI CHIMICA

ROMA

RAFFAELE PIRIA

LAVORI SCIENTIFICI E SCRITTI VARI

RACCOLTI DA D. MAROTTA

ROMA

TIPOGRAFIA EDITRICE ITALIA

1932-X

L'Associazione Italiana di Chimica assolve oggi ad un impegno assunto pubblicando, nel 1926, il volume su Stanislao Cannizzaro.

Non era, infatti, possibile che l'opera allora iniziata e proseguita due anni dopo con la edizione degli scritti di Cesare Bertagnini, si arrestasse e rimanesse incompleta, giacchè questi tre nostri scienziati formano un trittico nel quale, senza dubbio, la figura di Raffaele Piria ha grande risalto.

Se è vero, infatti, che Stanislao Cannizzaro ebbe la ventura di vivere la maturità dei suoi anni nell'Italia una e indipendente e di illuminare col baleno del Suo genio intricate e contrastanti teorie enunciando quella legge degli atomi che, lui vivente, ebbe trionfo e gli assicurò la gloria; è pur vero che Raffaele Piria, che l'unità d'Italia sognò e per essa combattè, fu mente poderosa e profonda tanto nella ricerca sperimentale come nella speculazione teorica.

Tale, infatti, Egli si rivela fin dalla adolescenza quando studente nel Collegio medico di Napoli diventa insegnante dei suoi compagni e, per affinarsi nello studio della Chimica che è già in lui passione incitatrice, fa costruire a proprie spese una bilancia di precisione; tale ci appare quando appena laureato, da Parigi, ospite nel laboratorio di Dumas, comunica le impressioni riportate ad Arcangelo Scacchi col quale ha stretto intima amicizia; tale si afferma quando concepisce e mette in azione piani di lavori sperimentali originali e arditi.

« Il Piria, disse J. B. Dumas, ha illustrato per sempre una

sostanza che nulla prometteva ai Chimici: la salicina..... Forse all'epoca attuale non possono essere facilmente apprezzate le difficoltà che egli imparò a vincere e l'impulso speciale dovuto alle sue ricerche, ma tutti i contemporanei di Piria saranno di accordo per porre al primo rango delle conquiste moderne della chimica i fatti da lui scoperti ».

Nè soltanto gli studii sulla Salicina, ma tutta la produzione Sua è profonda ed è esempio insigne della potenza dell'ingegno in lotta vittoriosa con la penuria dei mezzi che occorrono per esercitarlo.

Coloro che leggeranno queste pagine, molto avranno da meditare e da apprendere: la indagine scientifica è condotta dal Piria sempre con logica stringente; i fatti e le teorie, che egli espone con cristallina chiarezza, sono frutto di meditazione profonda e di convincimento assoluto.

Tale del resto era il suo temperamento di ricercatore: calmo, riflessivo, prudente; mentre nella consuetudine della vita quotidiana sfavilla il suo ardore e qualche volta appare l'impulsività meridionale.

Il suo sguardo vivo e penetrante, la potenza del suo ingegno dovettero certo esercitare un grande fascino sui suoi allievi e sui suoi contemporanei.

Egli accendeva la fiamma dell'entusiasmo e sapeva trasfondere negli altri quella passione della quale era preso sia che si trattasse di pazienti e faticose ricerche di laboratorio, sia che si trattasse di correre sui campi di battaglia o di sedere al banco del Governo.

« La Patria si serve con la storta e col fucile » aveva egli affermato. E nel 1848 a Curtatone e Montanara è capitano degli studenti; dodici anni più tardi Ministro dell'istruzione a Napoli, durante la Dittatura Farini, rivolge la sua mente al riordinamento dell'istruzione elementare, redigendo una legge e un regolamento che anche oggi appaiono provvidi e sagaci.

Questo volume contiene tutta la produzione di Raffaele Piria, produzione che per essere sparsa in molti periodici, taluni dei quali difficili a trovarsi, è in qualche punto meno conosciuta.

La raccolta è completa. Sono raggruppate le memorie sulla salicina, sull'asparagina e sulla populina; un capitolo comprende le numerose ricerche fatte in altri campi; un capitolo riporta alcune lezioni fra le quali due pochissimo note di volgarizzazione sulle fermentazioni.

Sono anche riprodotte le comunicazioni singole fatte, di volta in volta, all'Accademia di Francia.

La legge, il regolamento e i programmi dell' istruzione elementare, costituiscono un capitolo a parte. Debbo a questo proposito notare che taluno dei biografi di Piria fa cenno ad un progetto di legge sull'Istruzione superiore. Per quante ricerche io abbia fatto non mi è riuscito di trovare altri progetti di legge redatti dal Piria durante il periodo in cui fu Ministro, nè se ne trovano nel Regio Archivio di Stato di Napoli dove il Soprintendente Dott. E. Re ha gentilmente fatto diligenti ricerche. Evidentemente si tratta di un equivoco e l'unico progetto rimane quello, qui pubblicato, sull'Istruzione primaria o elementare.

Ho anche creduto utile di riportare l'elenco delle lettere di Piria già pubblicate altrove e di riprodurre tre delle lettere stesse. Esse rispecchiano tre diversi aspetti dell'uomo: la mente politica, la logica nella sperimentazione, il ragionamento nella speculazione teorica.

Biografie non era certo il caso di redigerne; quelle scritte da Cannizzaro e da Cossa sono così vive e così precise che ogni altro scritto avrebbe guastato. L'elogio pronunciato da J. B. Dumas all'Accademia di Francia è testimonianza della grande considerazione nella quale era tenuto all'Estero il Piria.

Occorreva, tuttavia, illustrarne più ampiamente l'opera didattica, dato che i trattati di chimica inorganica e organica, per essere ormai rari, non sono molto conosciuti. A ciò ha provveduto con la competenza che gli è nota Italo Bellucci, mentre la paziente ed accurata indagine di Giulio Provenzal porta alla conoscenza di nuovi fatti della vita di Piria e rettifica la data della sua nascita.

Merita di essere messo in rilievo un ritratto riprodotto nel volume. Esso ha interesse perchè fu disegnato da Arnaldo Piutti e da lui dedicato a Ugo Schiff, del quale era assistente. L'originale

si trova nell'Istituto di Chimica organica dell'Università di Firenze.

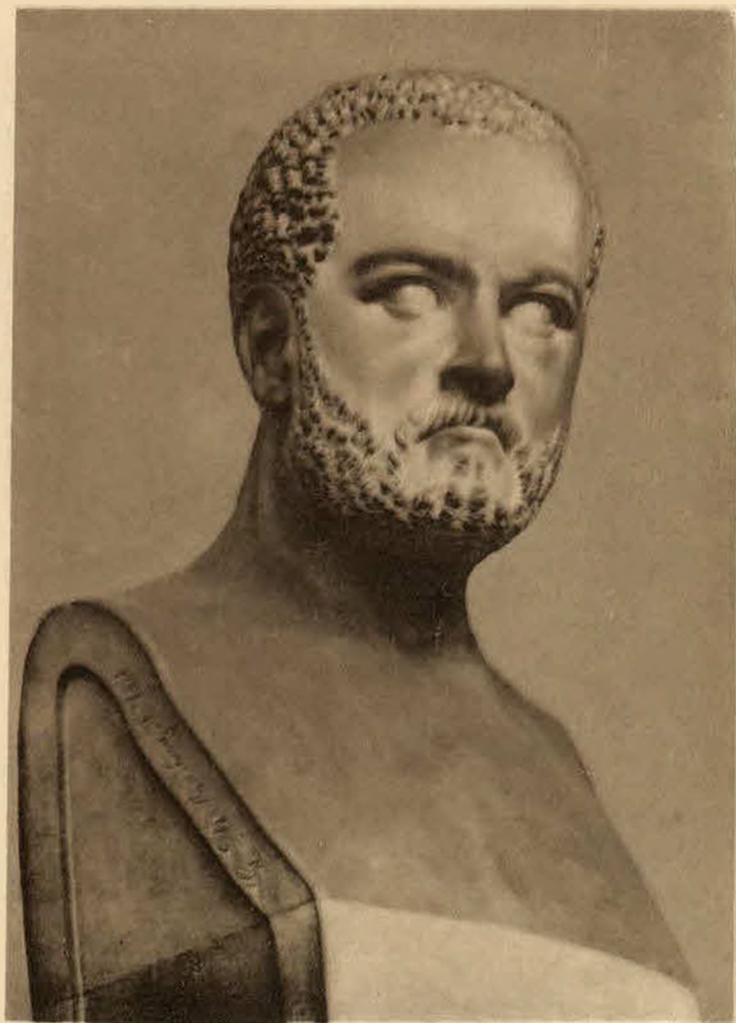
Sempre Raffaele Piria è presente nella scienza; la sua opera varia e vasta domina: è di esempio e dà esca a nuove ricerche.

In lui non soltanto rifulse il sapere e valse tenace la volontà, ma una sovrana virtù ideale ne temprò il carattere e ne dominò le opere.

Egli fu il fondatore della Scuola Italiana di Chimica che, affermata, a Roma, da Stanislao Cannizzaro, procede senza pause e con onore.

Egli rivive oggi più intimamente fra noi, superbo rappresentante della forte Calabria che in ogni tempo ha dato alla Patria la mente e il braccio dei suoi figli migliori.

24 Maggio 1932 - X.

D. MAROTTA

RAFFAELE PIRIA

Busto dello scultore G. De Barbieri posto nella R. Università di Torino.

RAFFAELE PIRIA

DISCORSO

PRONUNZIATO DA STANISLAO CANNIZZARO
INAUGURANDO IL BUSTO DI PIRIA
IL 14 MARZO 1883
NELL'ISTITUTO CHIMICO DELLA R. UNIVERSITÀ
DI TORINO

Chiunque si fermerà innanzi a questo busto del Piria, attratto forse dalla marcata espressione della fisionomia, e leggerà che fu posto diciasette anni dopo la di lui morte, da se medesimo rileverà che non è soltanto un pietoso ricordo di amici e di colleghi benevoli, ma l'omaggio che un corpo sapiente rende ad una delle maggiori glorie scientifiche italiane.

E tale davvero fu ed è il nome del Piria, tanto per l'importante parte con cui contribuì al progresso della chimica, quanto per la durevole influenza che egli esercitò sull'insegnamento scientifico della penisola.

Occorrerebbe una minuta ed estesa analisi di quello svariato intreccio e di quella intrigata tessitura di esperienze, concetti ed ipotesi, che costituiscono la storia dello sviluppo della chimica organica nella prima metà di questo secolo, per rintracciare le numerose fila che nella trama di quella tela a più riprese introdusse il nostro maestro.

Non vi aspettate che io compia oggi così vasto disegno. Non mel consentirebbe il breve tempo destinato alla lettura di questo discorso, nè quello purtroppo scarso che ho potuto dedicare a pensarlo e scriverlo.

Della azione esercitata dal Piria sull'avanzamento della scienza potrò dunque porre in rilievo appena quella parte più saliente che non ha richiesto lunghe indagini storiche per essere scoverta.

I primi studi.

Ma prima di incominciare a valutare l'opera dello scienziato maturo, io non so astenermi dal fermarmi alquanto sul di lui primo avviamento agli studii, parendomi di qualche interesse notare una somiglianza, che mi ha invero colpito, tra Piria, Liebig e Dumas nei primi passi della loro vita.

Nessuno dei tre illustri chimici fu avviato allo studio della scienza pura dai proprii parenti, ma all'insaputa, e anche malgrado loro, ognuno di essi lo prescelse, non attirato neppure da grandi maestri e da agevolezze nell'insegnamento, ma spinto da vera, potente vocazione. Tutti e tre dovettero da loro medesimi supplire all'insufficienza della prima istruzione ricevuta ed al difetto di mezzi di studio; tutti e tre per compire la loro educazione scientifica cercarono un migliore ambiente, recandosi a Parigi che per molto tempo fu il centro più attivo ed il focolaio delle scienze sperimentali, specialmente della chimica.

Dei tre, quello però che ebbe condizioni molto meno favorevoli ai primi studii, ed anche purtroppo in tutti i successivi periodi della sua vita scientifica, fu certamente il Piria.

Difatti in tutta la prima metà di questo secolo ed anche più in là, in Napoli s'insegnava la chimica soltanto come scienza sussidiaria alla medicina ed alla farmacia.

Non mancarono ivi eloquenti professori privati e pubblici, come il Cassola, il Guarini, il Sementini, ecc., ecc., i quali esponevano gli elementi di chimica facendo le esperienze dimostrative con maggiore o minore eleganza; ma nessuno di loro attendeva ad assidui lavori analitici e molto meno a ricerche originali. La più gran parte spendevano la giornata nello esercizio della professione (medicina o farmacia).

Tra coloro poi che passavano per più dediti alla cultura della chimica, qualcuno non dava altro segno della sua attività che compilando scritti elementari per gli studenti o traducendo qualche trattato straniero, di preferenza dal francese, come fece il

Guarini del trattato di Berzelius; altri diffondevano le più comuni e volgari applicazioni della chimica.

Tra questi ultimi chimici era il Lancillotti eruditissimo, a ciò che narrasi, di cose pratiche, il quale insegnava chimica applicata alle arti ed alla farmacia nella Università di Napoli, e Chimica in generale nel Collegio medico; ove il giovane Piria sino dal 1829, all'età di 15 anni, era stato messo dal suo tutore al fine di dedicarsi allo esercizio della medicina.

Nonostante la mediocrità del maestro si manifestò di buon'ora in lui potentissima la vocazione per la chimica, ed in gran parte da se medesimo si pose ad impararla.

Il Lancillotti lo prescelse ben tosto a suo aiuto, affidandogli la preparazione delle esperienze per le sue lezioni. Ma il giovane Piria non si limitò a così modesto ufficio; non tardò a divenire il ripetitore ed il maestro dei suoi compagni, i quali lo preferivano al professore tanto per la perizia nella esecuzione delle esperienze, quanto per la corretta e chiara interpretazione di esse.

Spiccarono di buon'ora in lui quelle doti che lo resero impareggiabile insegnante, cioè chiarezza di idee, ordine, limpidezza e precisa concisione nello esporle, e savia cernita degli argomenti fondamentali, caposaldi della scienza, da quelli accessorii.

Lasciatemi anche qui notare una somiglianza di casi col Dumas, che non è accidentale. Hofmann nella pregievole Biografia del Dumas narra come questi, studente in Ginevra addetto alla farmacia di M. Le Royer, divenne tosto il maestro dei suoi compagni, dando le prime prove di quell'eleganza di esposizione e di dimostrazioni che ne fecero in Francia il modello dei cattedratici di scienze sperimentali.

I giovani Piria e Dumas offrirono dunque due spiccati esempi del fatto costante, che le doti di un buon insegnante si manifestano di buon'ora nei banchi della scuola. A nessun altro caso meglio che a questo si attaglia il proverbio, che il giorno si giudica dall'alba.

Il Piria ed il Dumas offrirono anche tutti e due la prova che la riescita del chimico indagatore si manifesta per tempo col gusto delle ricerche analitiche. L'uno nella farmacia di Royer di Ginevra e l'altro nel modesto laboratorio del collegio medico

di Napoli impararono da loro stessi l'analisi e vi si esercitarono con passione.

L'uno e l'altro, guardate anche questa conformità di casi, appena iniziati nella chimica ebbero come primo pensiero di farsi costruire a proprie spese e sotto la propria direzione una bilancia di precisione per attendere all'analisi quantitativa: il Dumas la fece costruire da un orologiaro di Ginevra, ed il Piria da un abile macchinista di Napoli per nome Spano. Quella bilancia ravvicinò il giovane Piria allo Scacchi ed agli altri cultori di scienze naturali di Napoli per un caso che amo narrarvi.

Giacomo Pace, professore di fisica, stava ad una finestra della sua casa insieme allo Scacchi e vide nella via un operaio, a lui ben noto, del macchinista Spano con una bilancia di forma non comune sulle spalle, seguito da un giovane in uniforme del collegio medico. Spinto dalla curiosità di osservare quella bilancia di precisione, strumento allora raro, anzi unico in Napoli, chiamò in casa sua l'operaio ed il giovine che l'accompagnava. Ivi si animò bentosto una conversazione tra lo Scacchi ed il giovane Piria; il sacro fuoco per gli studii naturali che ardeva nell'animo di tutti e due li collegò con una vicendevole simpatia, che divenne poi quell'intima amicizia che durò per tutta la vita.

Uscito nel gennaio del 1831 all'età di 18 anni compiti dal collegio medico, il Piria, colla sua bilancia e cogli altri utensili che si era procurato a sue spese, continuò con maggior ardore lo studio della chimica, e frequentando la casa Monticelli, si pose in relazione con tutti coloro che coltivavano in Napoli scienze naturali, stringendo sopratutto sempre più intime relazioni collo Scacchi, che tra i naturalisti napolitani era allora il più ardente ed il più abile osservatore ed esperimentatore.

Questi ricavava vantaggio dalle conversazioni col Piria per perfezionarsi nei metodi analitici dei minerali e gli dava in cambio un insegnamento di concheologia e di cristallografia. Con questo ed altri simili mezzi il giovine Piria veniva colmando le lacune nella sua educazione scientifica procurandosi cognizioni nelle discipline fisiche e naturali, il cui insegnamento mancava nel collegio medico; e si confermava sempre più nel proponimento di rinunciare all'esercizio della medicina per dedicarsi esclusi-

vamente alle scienze, specialmente alla chimica. La qual cosa non riuscì sempre gradita allo zio, il quale avrebbe voluto che si avviasse a carriera più lucrosa e non seppe mai, neppure più tardi abbastanza apprezzare il lustro che al nome della famiglia dava uno scienziato di alto valore. Non fu perciò a lui, neppure negli ultimi anni, largo d'aiuti.

Evitando di entrare in dettagli sulle sue relazioni coi parenti, ho voluto ciò accennare perchè si sappia che egli sin dai primordi dovette lottare contro ogni sorta di ostacoli per perseverare, come fece, nel suo proponimento.

Raccolti nel maggio del 1837 mezzi sufficienti per intraprendere almeno una gita a Parigi, si affrettò a saldare il suo conto con gli studi medici, superando l'ultimo esame di laurea, per la quale, sin dal 1835, aveva ottenuto la dispensa dalla tassa per concorso a esame; e lasciando in consegna allo amico Scacchi la bilancia, i prodotti e gli utensili componenti il suo privato laboratorio, partì da Napoli [1].

A Parigi.

Appena giunto a Parigi, all'età di 23 anni, si affrettò a porsi in relazione con quanti più potè scienziati francesi (Boussingault, Elie de Beaumont e Jussieu, ecc., ecc.), ad alcuni dei quali era stato presentato da lettere di naturalisti napoletani.

Visitando musei e frequentando assiduamente le sedute dell'Accademia delle Scienze seguiva con avidità il movimento non solo della chimica, ma altresì di altri rami di discipline naturali, specialmente della concheologia, verso la quale lo Scacchi gli aveva ispirato una qualche predilezione [2]; comunicava a que-

---

[1] Quegli utensili e sopratutto quella bilancia giovarono allo Scacchi per compiere l'analisi della periclasia.

[2] Nelle lettere a Scacchi. Piria dava sempre notizie di conchiglie e di libri di concheologia. In una lettera del 12 giugno 1837 gli dà ragguaglio della collezione di conchiglie del giardino delle piante, enumerando le

st'ultimo le notizie ed i suoi apprezzamenti sui progressi scientifici della Francia [1]; veniva intanto agitando nella sua mente

---

principali rarità che vi ha osservato, e sopratutto i generi che non ha trovato descritti nel Manuale di Rang. In una lettera del 6 agosto 1837, sperando di potere intraprendere un lontano viaggio, scrive allo Scacchi quanto segue: « Se questo si avvera vi spedirò gli oggetti che qui ho « acquistato in libri ed altro, acciò possiate, come cosa vostra, servirvene « durante la mia assenza, e vi farò il regalo delle conchiglie che ho qui « acquistate, le quali non sono molte, ma ci è molto di buono, essendo « tutte cose scelte, avendovi speso più di quattrocento franchi, come rilevo « dalle mie note: horresco referens ».

[1] Inserisco in questa nota un brano di una sua lettera del 12 giugno 1837 allo Scacchi, poichè essa dipinge l'effetto che nella sua mente, prima di entrare nel laboratorio di Dumas, aveano fatto molti lavori di chimica organica che allora si pubblicavano:

« Per ciò che riguarda novità scientifiche posso assicurarvi, mio caro « amico, che ben poco ho trovato d'interessante, o pressochè niente. Tutti « i chimici francesi, al presente, non si occupano che di chimica organica, « e della parte più futile di essa: delle analisi elementari dei corpi organici: « quindi infinità di rapestine e buggerine, di acidi pirogenati, di combina- « zioni organiche, e niente d'interessante. Non saprei significarvi abbastanza « quanto ciò mi rincresce, e compiango non solo il tempo che a discapito « della scienza si perde in occupazioni inutili come queste, ma ancora quello « che si dovrà impiegare in avvenire per cancellare i tanti errori di cui « empiono la chimica tutti i chimicastronzoli che si occupano in questo genere « di ricerche.

« Il sig. Boussingault, del quale il sig. Elie de Beaumont mi ha pro- « curato la conoscenza, si è in questi ultimi tempi occupato di interessanti « ricerche sulla composizione dell'atmosfera, in conseguenza delle quali è « pervenuto a conoscere che nell'aria esiste una sostanza organica allo stato « gassoso. Questa, come potete rilevare facilmente, è una delle più belle sco- « perte del nostro secolo, e capace di menare ad importanti conseguenze; ma « disgraziatamente il processo tenuto dallo scopritore è così rozzo ed incon- « cludente, che non solo lascia molto a desiderare per ciò che riguarda preci- « sione, ma nemmeno esclude il dubbio che il sig. Boussingault avesse potuto « sognare.

« Io, penetrato dell'importanza di siffatto argomento, ho immaginato « un metodo semplicissimo...... ».

Si noti che questa lettera è scritta all'età di 23 anni, e mostra in un modo spiccato, anzi esagerato, l'indipendenza dei suoi giudizii, ed una non piccola fiducia in sè stesso.

varii disegni, tra i quali scegliere, secondo che lo zio gli avrebbe accordato o negato i mezzi di prolungare la sua assenza da Napoli.

Avendo avuto cognizione delle esperienze dalle quali Boussingault aveva dedotto l'esistenza nell'aria di una sostanza organica allo stato gassoso, *penetrato* dell'alta importanza di siffatto argomento e non giudicando abbastanza rigoroso il processo impiegato da Boussingault in tale ricerca, egli immaginò un metodo *semplicissimo* (son sue parole), *capace non solo di risolvere questa quistione, ma ancora d'essere impiegato alla ricerca di quantità esilissime di corpi stranieri contenuti nell'atmosfera.* « *Io sono impaziente* (prosiegue egli nella sua lettera allo Scacchi del 12 giugno del 1837) *di metterlo in esecuzione, ma vedo bene che quì non posso far niente, mentre mi manca ogni comodità. Mi riservo perciò di fare una lunga serie di esperienze tornato che sarò in Napoli* ». La qual cosa egli allora temeva esser costretto fare nel prossimo settembre.

Nonostante mancasse in quei mesi di laboratorio, pure non potè resistere al desiderio di tentare qualche esperienza chimica, e non avendo mezzi, da intraprenderne dell'importanza di quelle sopra indicate, si appagò di qualche piccola ricerca analitica con mezzi (come egli disse) *seraficissimi*, nella stanza della locanda. Potè così pubblicare in un giornale scientifico francese due *articoletti*, l'uno *relativo alla separazione dei bromuri dai cloruri*; l'altro *sopra una bizzarra azione che il fosfato di soda esercita sul fosfato di mercurio.*

Di questi lavoretti tenne conto il Berzelius, nei suoi Rendiconti annuali del 1838 e del 1839, aggiungendovi il proprio giudizio sul metodo di separazione dei cloruri dai bromuri [1].

Queste sue due prime pubblicazioni acchiuse in una lettera allo zio gli resero il grande servigio di persuadere quest'ultimo a soddisfare la di lui domanda di mezzi per prolungare di un anno la dimora a Parigi; la quale dimanda invero mirava non

---

[1] Berzelius, *Jahresberichte der Chemie*, vol. XVIII (1838), pag. 195; vol. XIX (1839), pag. 277. Cfr. anche *questo volume*.

« Ad onta di tutto questo non ho ancora per niente profittato delle sue gentili esibizioni per me stesso, mentre in questo momento non travaglio che per lui, sebbene ritraggo immensa istruzione, come potete immaginare, sotto la direzione di un uomo così insigne e così amabile nel tempo stesso. Ad ogni modo, terminato che egli avrà un lavoro nel quale trovasi incessantemente occupato, gli chiederò il permesso di fare qualche cosetta che volgo nella mente ».

Il Piria in Napoli, nonostante che avesse mancato di guida e di modello, si era da se stesso tanto addestrato nelle manipolazioni, e tanto preparato a capire i problemi allora agitati nella chimica organica, che, come anche si scorge dalle sue parole sopra riferite, non ebbe bisogno di alcun preliminare tirocinio nel laboratorio di Dumas per coadiuvare quest'ultimo in ricerche originali e per intraprenderne per conto proprio.

Si sarebbe aspettato che egli avesse fatto le prime sue armi in argomenti facili e calcando le orme di lavori altrui. Così però non fu.

Il Dumas lo prescelse come collaboratore in quella parte dei suoi lavori sui tipi che richiedeva maggior perizia nelle analisi e maggiore maturità di giudizio, cioè in quella in cui volle estendere la sua teoria ai prodotti di accoppiamento degli acidi, e

---

« de Piria Je ne connais personne qui ait le cœur plus large que Mr. Dumas.
« Il a toujours accordé généreusement l'hospitalité de son laboratoire à
« tous les jeunes chimistes qui voulaient travailler sérieusement. Sa con-
« duite contrastait singulièrement avec les manières d'agir des chimistes
« de ce temps. Je regrette de devoir le dire; lorsque je suis allé à Paris en
« 1836, le laboratoire de tous les grands chimistes de cette époque était
« fermé, le seul laboratoire de Mr. Dumas était ouvert tant à ses compa-
« triotes qu'aux étrangers. C'est là un fait à signaler à l'honneur de Mr.
« Dumas.

« C'est dans le laboratoire de l'École Polytechnique que Piria a com-
« mencé ses recherches sur la Salicine.

« C'est là qu'il découvrit la transformation de ce corps en Saliretine et
« glucose sous l'influence des acides dilués. Le travail a été continué dans
« le laboratoire que Mr. Dumas avait fait construire *rue de Seine*. C'est
« dans ce laboratoire qu'il découvrit l'hydrure de Salicyle etc... et qu'il
« exécuta avec Mr. Dumas son travail sur les tartrates ».

tentò servirsi della scoverta dell'acido solfo-benzoico e del solfo-acetico per svelare la costituzione degli acidi polibasici.

Il Piria poi da sè scelse per campo proprio di ricerche quella parte della chimica organica allora meno esplorata, più oscura e più irta di difficoltà che i chimici più provetti non osavano toccare.

La chimica organica nel 1837.

Bisogna trasportarsi colla mente allo stato della chimica organica nel 1837 per apprezzare l'ardire che fuvvi nell'aver scelto per argomento di ricerche la Salicina e l'impulso che i risultati ottenuti, allora del tutto imprevisti, diedero al progresso della scienza.

In chimica organica ferveva ancora il lavoro preliminare indispensabile all'ulteriore studio ed interpretazione della metamorfosi dei composti di carbonio: cioè, la registrazione delle specie chimiche meglio definite e la determinazione delle loro formole grezze, esprimenti i pesi delle molecole dette allora atomi o equivalenti composti, ed il numero degli atomi elementari dalla cui somma quei pesi risultano.

In questo campo si venivano allora facendo importanti progressi, ampliandosi e correggendosi i criterii ed i metodi coi quali Berzelius avea applicato la teoria atomica alle sostanze organiche, ed incominciandosi a chiarire il concetto di molecola chimica e a distaccarlo da quello di equivalente.

Verso questa meta avviavano gli studii sugli acidi organici incominciati in comune da Dumas e Liebig e proseguiti da quest'ultimo, i quali venivan sempre meglio dimostrando l'esistenza di acidi polibasici nella chimica organica, come nella chimica minerale era stato fatto dal Graham col memorabile lavoro sugli acidi fosforico ed arsenico. La considerazione poi dei volumi gassosi nella scelta delle formole delle sostanze organiche non acide nè basiche, applicata dal Dumas più risolutamente di quello che era stato fatto dal Gay-Lussac, aveva condotto alla rettifica di molte formole da Berzelius fondate su considerazioni arbitrarie

Gli studî sulla salicina.

Il Piria invece scelse di proposito la salicina di cui non conoscevasi alcun derivato e col disegno di allontanarsi dalle vie battute e di aprire lo studio di una nuova intera classe di sostanze organiche dotate di composizione più complessa di quelle sino allora studiate.

Il brano seguente del rapporto della Commissione che riferì il 1° aprile 1839 all'Accademia delle scienze a Parigi sulla prima memoria presentata dal Piria sulla Salicina dimostra come fosse giudicata allora la scelta dell'argomento di quella memoria (1).

« La Salicina, è detto ivi, scoverta da Leroux ha di già fissato l'attenzione dell'Accademia che in considerazione dei servizi che questa bella sostanza rende alla terapeutica, ha accordato al suo scopritore uno dei premi Montyon.

« Non si prevedeva però punto allora che la Salicina diverrebbe un giorno uno dei corpi più rimarchevoli della chimica organica, e tutto l'interesse che essa poteva inspirare si riduceva nelle sue applicazioni all'arte di guarire.

« Agli occhi dei chimici (prosegue quel rapporto) la Salicina prendeva posto tra i corpi equivoci le cui proprietà mal definite fanno generalmente la disperazione di coloro che si danno al loro esame. Non sono nè acidi, nè basi, nè eteri, nè in una parola alcuna di quelle materie dotate di reazioni nette che si ama d'incontrare e di studiare ».

Un simile giudizio 26 anni dopo ripetè il Dumas nella necrologia del Piria fatta nell'Accademia francese in agosto del 1865.

« Il Piria, egli dice, ha illustrato per sempre una sostanza che prometteva affatto nulla ai chimici: la Salicina.

« Questa materia neutra non volatile, poco o punto alterabile, sembrava destinata a restar per sempre tra i corpi che una

---

(1) *Comptes rendus de l'Académie de Sciences*, vol. VIII, (1839) pag. 479. Cfr. anche *questo volume*.

volta scritti nel catalogo delle specie chimiche vi restano sepolte e dimenticate.

« Piria ne fece invece uscire un popolo di prodotti derivati, ecc. ecc.

« Forse all'epoca attuale (prosegue Dumas) non possono essere facilmente apprezzate le difficoltà che egli imparò a vincere e l'impulso speciale dovuto alle sue ricerche, ma tutti i contemporanei di Piria saran di accordo per porre al primo rango delle conquiste moderne della chimica i fatti da lui scoverti ».

E tali invero furono giudicati sin dal primo annunzio fattone in quella prima memoria presentata all'Accademia francese.

La trasformazione della Salicina per l'azione degli acidi in zucchero d'uva (oltre la materia resinosa, saliretina, già vista da Braconnot ([1])) colpì i chimici di meraviglia.

« Nessuno, dice il sopracitato rapporto della Commissione dell'Accademia, nessuno avrebbe potuto prevedere tale risultato al quale tutto sembra promettere di rivestire un giorno il carattere di una legge generale applicabile ad una classe di corpi di cui la Salicina sarebbe il tipo ».

Eppure Woehler e Liebig più di un anno prima aveano pubblicato che l'amigdalina, oltre l'essenza di mandorle amare e l'acido prussico, dà anche una sostanza zuccherina cristallizzata. Ma essi scambiarono tale sostanza per l'ordinario zucchero di canna e del resto non diedero al suo studio grande importanza.

Il Piria invece, aiutato forse dal lavoro di Péligot sugli zuccheri ([2]) riconobbe e dimostrò col rigor tutto suo che lo zucchero prodotto dalla Salicina era lo zucchero d'uva e diede a questa inaspettata genesi del glucosio un gran risalto.

Perciò tutti quei chimici che si affrettarono ad entrare nella nuova via aperta da lui studiando varii principii cristallizzati dei vegetali, riguardarono la Salicina come il primo esempio dei glucosidi.

([1]) Il Piria non iscoprì in quella reazione per caso il glucosio, ma fu condotto a cercarlo, avendo comparato la composizione della Saliretina, colla composizione della Salicina.

([2]) Péligot, *Annales de Chimie et de Physique*, vol. LVII (1838) pag. 113.

Ma oltre della produzione del glucosio, quella prima memoria del Piria conteneva la scoverta non meno importante dell'idruro di salicile, dell'acido salicilico e di molti loro derivati, cioè della serie salicilica.

Il merito del Piria nello studio di questa serie non può considerarsi inferiore a quello che ebbero Woehler e Liebig collo studio della serie benzoica; poichè da un lato è pur vero che il Piria nella interpretazione dei fatti fu agevolato dal lavoro precedente dei due chimici tedeschi; ma dall'altro lato è da considerarsi che questi ultimi partirono da due sostanze già conosciute: l'essenza di mandorle amare e l'acido benzoico, e dal fatto anche già noto del trasformarsi dell'una nell'altro, cosicchè il loro merito principale sta nell'avere spiegato le relazioni di queste sostanze già note, aggiungendovi poi altri derivati, mentre che della serie salicilica non era noto nè allora previsto alcun termine, e tutti invece furono scoverti dal Piria grazie alla somma perizia ed alla sagacia con cui applicò i metodi di ricerche.

Fu dopo la scoverta dell'idruro di salicile che il Dumas riconobbe che ad esso era identica la essenza di *Spiraea ulmaria* già preparata dal Pagenstecher farmacista di Berna e che il Löwig dopo tanto studio non era riuscito neppure a ben depurare ed analizzare. In quella occasione il Dumas ripetè alcune analisi del Piria e potè convincersi dell'esattezza con cui era stato condotto tutto il di lui lavoro.

Ciò che ho detto sinora spiega il giudizio che quella Commissione, incaricata dello esame della memoria del Piria, pronunziò nelle conclusioni del rapporto, di cui citerò i seguenti brani:

« Piria ha fatto prova nel corso di questo lungo lavoro sulla Salicina d'una rara penetrazione e di una sicurezza di giudizio poco comune ».

« Il lavoro del Piria resta come uno dei più perfetti, di cui la chimica organica si sia da lungo tempo arricchita ».

E tale giudizio pronunziavasi nel 1839, mentre nella stessa relazione si lamentava non essersi ancor giunto a spiegare come dalla Salicina derivino il glucosio da un lato e l'idruro di salicile dall'altro.

Questa lacuna il Piria colmò poi pienamente in Italia. Tor-

nato nella seconda metà del 1839 [1] in Napoli potè ivi poco fare. Installato nella Università di Pisa nel 1842, riprese tosto l'attivo lavoro sperimentale. Allora scoprì l'elegante, immediata scissione della Salicina per l'azione della sinaptasia in glucosio e saligenina. Così arricchì la serie salicilica di un nuovo termine il cui corrispondente mancava allora nella serie benzoica, e tutte le trasformazioni della Salicina potè connettere e spiegare con equazioni semplici e sicure come fece in quella memoria inserita negli annali delle Università toscane del 1846, nella quale riassunse e coronò l'opera sua, frutto di molti anni di lavoro.

Quella memoria è di raro pregio da qualsiasi aspetto voglia riguardarsi e di capitale importanza nella storia della chimica organica.

Contiene un perfetto modello di ricerche sopra sostanze di ignota costituzione, e di esattezza nello analizzare e caratterizzare nuove specie chimiche.

E' per sè stessa un modello di esposizione facendo seguire ai

---

(1) Trascrivo qui il seguente brano di una sua lettera del 16 marzo 1839 allo Scacchi nella quale gli annunziava la risoluzione di tornare in Napoli, risoluzione che effettuò:

Carissimo Amico,

. . . .

. . . .

« Fin qui sono stato indeciso tra mille risoluzioni stravaganti. Fui sul « punto di partire per gli Stati Uniti: per che fare, lo ignoro io stesso. I « miei venuti a giorno di tale determinazione s'adoperarono energicamente « e riuscirono ad impedirmelo. Quindi m'era determinato a rimanere in « Francia, dapoichè mi s'offriva una posizione che a prima giunta mi parve « lusinghiera; ma poscia le cose cambiarono e adesso io soffro in tutta l'esten- « sione del termine la nostalgia.

« Nel venturo mese di aprile partirò da qui; non sono ancora deciso se « farò il viaggio per terra o per mare, mi regolerò a seconda delle finanze. « Ad ogni modo per maggio sarò certamente a Napoli.

. . . .

. . . .

« Parigi, 16 marzo 1838.

« R. Piria ».

lettori il filo dei ragionamenti che diressero le esperienze e descrivendo queste in modo che tutti possano ripeterle con sicurezza di riuscita.

I risultati descritti hanno poi, oltre l'importanza precedentemente da me indicata, quella ancora maggiore, di una compiuta dimostrazione che tutti i prodotti di metamorfosi della Salicina sono quelli stessi che nelle medesime condizioni si otterrebbero dalle due sostanze in cui essa si scinde immediatamente, assorbendo gli elementi di una molecola d'acqua, cioè dal glucosio e dalla saligenina.

La qual cosa conduce ad ammettere la preesistenza dei residui di queste due sostanze nella Salicina.

Questa induzione era poi confermata dal fatto che ciascuno di questi due residui si può, senza distaccarsi dall'altro, trasformare sotto l'azione dei reattivi in modo simile a quello che farebbe la sostanza isolata a cui appartiene.

Fu questo il primo limpido esempio che si possa giungere a scoprire la costituzione di una sostanza complessa in modo da riassumere e prevedere tutte le sue svariate trasformazioni.

E tale esempio giunse a buon punto, cioè nel momento che il Gerhardt, reagendo contro quella interminabile lista di radicali e di copule immaginarie di cui si era ingombrata la chimica organica, si spinse sino a negare la possibilità di scoprire la costituzione di qualsiasi composto.

Il prezioso materiale di fatti contenuto nella memoria sulla Salicina temperò da un lato queste esagerazioni del Gerhardt, e dall'altro contribuì ad introdurre il concetto di combinazione per residui, di quello che fu detto accoppiamento.

Gli studî sulla populina.

Questo effetto fu poi più pienamente prodotto, quando si aggiunsero i risultati dello studio sulla Populina.

Dalle poche reazioni note di questa sostanza cristallizzata, estratta dal *Populus tremula,* il Piria si era accorto che essa

dovea avere intimi rapporti colla Salicina; epperciò appena compito lo studio di quest'ultima nel 1846, avea divisato di intraprendere un accurato esame della Populina.

Non potè però procurarsi questa sostanza (nè la pianta da cui si estrae) sinchè nelle vacanze autunnali del 1854 il suo allievo Paolo Tassinari rese a lui ed alla scienza il rilevante servizio di prepararagliene varie oncie.

Il Piria allora in poco tempo giunse a dimostrare elegantemente che la Populina è il prodotto di accoppiamento del glucosio, della saligenina e dell'acido benzoico; che separando uno qualsiasi dei tre gruppi, rimangono gli altri due accoppiati: così eliminando l'acido benzoico, rimangono accoppiati la saligenina ed il glucosio formanti la salicina identica a quella naturale per tutti i suoi caratteri, compreso il potere rotatorio che fu allora studiato da Biot e Pasteur.

Anche per la Populina potè pienamente dimostrare che tutti i suoi derivati sono la somma di quelli generati per l'azione del reagente adoperato su quei tre gruppi costituenti e che inoltre ciascun di questi può senza distaccarsi dal composto subire trasformazioni simili a quelle che subirebbe isolato, come avviene quando la Populina per ossidazione dà la Benzoelicina, la quale contiene in luogo del residuo della saligenina, quello del suo prodotto d'ossidazione, l'idruro di salicile.

Avendo così chiarita la costituzione di un glucoside più complesso della salicina, egli prese in esame la scissione dell'amigdalina in presenza della sinaptasia e determinando direttamente il peso del glucosio ottenuto, corresse l'equazione con la quale il Liebig ed il Woehler aveano rappresentato quella trasformazione; trasformazione ancor meglio interpretata dal professor Fileti che ha dimostrato essere gli immediati prodotti due soli, cioè il glucosio ed il nitrile mandelico, facilmente poi decomponibile in acido prussico ed idruro di benzoile.

La memoria sulla Populina pubblicata nel *Nuovo Cimento* nel marzo del 1855 offrì al Piria l'occasione opportuna per rompere finalmente il silenzio intorno alle teorie sulla costituzione delle sostanze complesse da lui esaminate e dei composti organici in generale.

Perciò nelle conclusioni di quella memoria espose quelle sue vedute generali che da più anni professava sulla cattedra e che ora io mi proverò di riassumere.

Le vedute teoriche del Piria.

I chimici ebbero per molti anni la tendenza di considerare le molecole delle sostanze complesse come la somma di intere altre molecole più semplici, che si ottengono nella loro scomposizione.

Così Woehler e Liebig aveano rappresentato l' amigdalina come la somma pura e semplice dello zucchero di canna, della essenza di mandorle, dell'acido prussico e dell'acido formico.

Il Piria colle sue rigorose analisi avea messo fuor di dubbio che la salicina contiene due equivalenti di acqua di meno della somma dei due gruppi in cui si scinde.

Sulle prime non volendo distaccarsi dalla usanza comune, avea supposto che quest'acqua manchi tutta al glucosio, cioè che nella salicina sia contenuto un gruppo della composizione dell'amido, il quale nell'atto di separarsi dalla saligenina si unisce agli elementi dell'acqua e diviene zucchero d'uva.

Nello studio della Populina il Piria avea trovato che anche questa sostanza contenea gli elementi di acqua di meno della somma dei gruppi in cui si scindeva; similmente avea dimostrato che siegue coll'amigdalina.

Rilevò bentosto l'analogia di questi fatti con quelli osservati negli eteri composti, nelle amidi e nei corpi grassi, i quali risultano dal concorso di due sostanze colla eliminazione di due equivalenti di acqua.

Questa eliminazione di due equivalenti d'acqua fu considerata dal Gerhardt come legge generale della azione di due composti che concorrono a formare unico prodotto: azione che non potendo dirsi combinazione, fu chiamata accoppiamento.

Il Piria applicò ai glucosidi da lui studiati la legge di Gerhardt. Si avvide che essa si può anche estendere al caso che i corpi che si accoppiano sieno più di due, supponendo tanti ac-

coppiamenti successivi in ognuno dei quali si elimini una coppia di equivalenti d'acqua.

Credè però più conveniente enunciare la stessa legge con una formula generalissima, la quale comprenda tutti i casi possibili, dicendo: « se si esprime con n il numero dei corpi che si « accoppiano insieme, il prodotto racchiuderà tutti gli elementi « dei corpi generatori, meno quelli d'un numero di equivalenti « d'acqua che sarà $=2(n-1)$. Per conseguenza, per due corpi che « si accoppiano, gli equivalenti d'acqua eliminati saranno 2; per « tre, saranno 4; per quattro saranno 6; per cinque saranno « 8, ecc. ».

Il Piria però si distaccò nettamente dal Gerhardt nel modo di interpretare la costituzione dei prodotti di accoppiamento.

Difatti Gerhardt si fermava all'equazione della loro genesi e non curavasi di seguire i resti delle sostanze generatrici dentro le molecole dei detti prodotti; anzi in quel periodo si esprimeva in modo da far credere che egli escludesse sin la possibilità di assegnare ad un composto una costituzione, la quale renda conto di tutte le sue trasformazioni.

Il Piria invece, che coi suoi lavori aveva acquistato ed introdotto nella scienza il convincimento della preesistenza nelle molecole complesse di alcuni gruppi che fanno prevedere e spiegano tutti i derivati che da esse possono ottenersi, conciliò questo rilevante risultato dei suoi studii col fatto della eliminazione dell'acqua nel modo seguente, che io riferirò colle stesse parole da lui adoperate nella conclusione della memoria sulla Populina.

« Incominciando dalla costituzione molecolare della Populina, « faremo prima di tutto notare come i prodotti di metamorfosi « che da essa derivano, essendo quelli stessi che nelle medesime « condizioni si otterrebbero dalla saligenina, dall'acido benzoico « e dal glucoso, ci sembra indubitato che questi stessi gruppi pre- « esistano nella Populina, non già integralmente, ma modificati « per l'eliminazione di una certa quantità di idrogeno e ossigeno « sotto forma d'acqua. Ed acciò questo nostro concetto non venga « frainteso, noi diciamo che la saligenina, l'acido benzoico ed il « glucoso preesistono nella Populina nello stesso senso in cui di- « remmo che l'acido solforico e l'alcole preesistono nell'acido sol-

« fovinico, che l'acido ossalico e l'ammoniaca preesistono nella « ossamide, che l'acido margarico e la glicerina preesistono nella « margarina, ecc.

« Questa eliminazione d'idrogeno e di ossigeno che si verifica « nell'atto che due o più corpi si accoppiano insieme, pare sia la « condizione indispensabile di ogni accoppiamento. Noi possiamo « rappresentarci materialmente tale necessità, ammettendo che i « gruppi organici, non avendo un grado d'affinità sufficiente per « costituire degli edifizi stabili aderendo scambievolmente nel loro « stato d'integrità, è necessario che si formino de' vuoti negli uni « per la separazione dell'ossigeno, negli altri per la separazione « dell'idrogeno, acciò la parte sporgente di ciascuno di essi gruppi « possa allogarsi nella rientrante dell'altro ».

Questo modo di considerare l'accoppiamento fu l'effetto dell'elaborazione che nella sua mente avea subìto la teoria delle sostituzioni e dei tipi.

Il Piria sin da quando collaborò col Dumas ammise che l'idrogeno di una sostanza organica possa essere sostituito non solo dagli elementi, ma altresì da residui di varii composti.

Ciò siegue precisamente nell'accoppiamento.

Quella sostanza che perde l'idrogeno acquista invece il residuo dell'altra, che ha perduto 16 di ossigeno ed 1 di idrogeno, cioè quelle quantità dei due elementi che noi ora diciamo idrossile o ossidrile.

Noi spieghiamo ora il fatto della formazione di 18 di acqua dicendo che l'ossidrile che si distacca da una delle sostanze generatrici si combina allo idrogeno che si distacca dall'altra e forma una molecola d'acqua. Il Piria, sinchè seguì la notazione degli equivalenti, interpetrò il fatto in questo altro modo. Quel 16 d'ossigeno ed 1 di idrogeno sono la somma di 8 di ossigeno combinati al radicale di un acido o di un alcool formanti un ossido, e di altri 8 d'ossigeno ed 1 di idrogeno costituenti un equivalente d'acqua combinato all'ossido. Nello accoppiamento l'8 di ossigeno di una delle sostanze si combina ad 1 di idrogeno dell'altra formando un equivalente d'acqua; l'altro equivalente d'acqua si distacca da quel composto, che, avendo perduto l'ossigeno, ha perduto la capacità di star combinato all'acqua. Come facilmente si

rileva, con questo modo si ammetteva che ogni equivalente d'ossigeno che si distacca da una sostanza, trascina anche con sè il distacco di un equivalente d'acqua, cioè in totale quella sostanza perde due equivalenti (16) di ossigeno ed uno di idrogeno.

Quando il Piria accettò che questi due equivalenti d'ossigeno costituivano un atomo unico e che perciò i due equivalenti d'acqua formavano unica molecola, non ebbe a fare nelle equazioni che rappresentavano l'accoppiamento, che le poche modificazioni provenienti dal mutato valore numerico dei simboli.

Data questa spiegazione, io mi credo autorizzato a chiamare ora colla parola ossidrile ciò che Piria allora diceva un equivalente di ossigeno ed uno di acqua.

E non fo che tradurre nel linguaggio oggi in uso la sua idea esprimendola nel seguente modo:

Nello accoppiamento il residuo di quella sostanza che ha perduto l'ossidrile, sostituisce l'idrogeno eliminato nell'altra; e viceversa il residuo di quella sostanza, che ha perduto l'idrogeno, sostituisce l'ossidrile che manca nella prima.

Questa è precisamente l'impronta propria, originale ch'ei diede alla teoria delle sostituzioni e dei tipi.

Non si piegò mai a quell'artificio che fu tanto in moda, di ridurre i composti al ristretto quadro dei tre o quattro tipi semplici o condensati; invece secondo lui ogni prodotto di accoppiamento dovea compararsi tanto al tipo dell'una, quanto al tipo dell'altra sostanza generatrice. Così, a cagion d'esempio, un'amide doveva riguardarsi tanto del tipo dell'ammoniaca, il cui idrogeno era sostituito dal radicale o residuo dell'acido, quanto del tipo dell'acido, il cui ossidrile era sostituito dal residuo dell'ammoniaca.

Continuando la immagine meccanica da lui impiegata, le due sostanze generatrici, perdendo quantità equivalenti dei loro elementi, s'incastrano una nell'altra pei punti in cui è avvenuta tale eliminazione; gli elementi però che rimangono in ciascun residuo conservano la disposizione che aveano nella sostanza libera in modo da riprodurla facilmente riacquistando ciò che le manca.

Se mai si potesse vedere dentro delle molecole, guardando il prodotto dal lato dove sta il residuo dell'una sostanza generatrice,

dovrebbe parere che siasi conservata la forma di essa, e viceversa parrebbe che si sia conservato il tipo dell'altra guardando il prodotto dal lato ove sta attaccato il residuo di questa ultima.

Ciò non esclude che ciascuno di questi residui sia alla sua volta l'incastramento di residui di molecole più piccole, cioè che l'accoppiamento siegua tra più di due sostanze con l'eliminazione di più molecole d'acqua, come fu dal Piria considerato avvenire nella populina, contenente i residui delle tre sostanze generatrici, glocosio, saligenina e acido benzoico.

In vero, anche quest'ultimo acido era da lui tenuto per prodotto di accoppiamento della benzina coll'acido carbonico. Non gli era però sfuggita la differenza di stabilità tra tale accoppiamento e quello dei gruppi che immediatamente si separano dalla salicina o dalla populina.

Aveva anche detto in una comunicazione fatta all'Accademia francese nel 1845 (1):

« Che nello stato attuale della chimica le sostanze organiche possono dividersi in due classi distinte, le une, come l'acido benzoico, dotate di grande stabilità e spessissimo volatili dànno per l'azione dei reattivi prodotti unici, le altre, come la salicina, fisse e di una composizione più complessa, si alterano con una grande facilità e dànno in ciascuna reazione tanti prodotti quanti sono i gruppi che contengono. Le prime possono in qualche modo rassomigliarsi ai composti binarii della chimica minerale, le seconde ai sali doppii ».

Di tale differenza però non potè rendersi ragione come facciamo noi oggi che siam giunti a definire, se i residui sieno collegati per l'intermedio dell'ossigeno o per il legame diretto di carbonio a carbonio.

Senza avvedersene, prendeva sempre come gruppi primitivi costituenti delle sostanze complesse quelli più stabili, contenenti cioè residui connessi pei carbonii.

Notevoli sono le considerazioni che egli fece sulla costituzione

---

(1) *Comptes rendus de l'Académie*, vol. XX, pag. 1631. Séance du lundi 2 juin 1845. Cfr. anche *questo volume*.

delle sostanze proteiche, estendendo ad esse quanto egli aveva dimostrato per la populina e per l'amigdalina.

Riferirò le parole su questo argomento contenute nella memoria sulla populina.

« Esaminando, egli dice [1], le sostanze complesse e cercando i reagenti più appropriati a produrre la eliminazione dei diversi gruppi molecolari che esse contengono, si otterrebbero senza dubbio dei risultati importantissimi: ma bisogna d'altra parte convenire, che nello stato attuale della scienza un tale esame presenta grandi difficoltà. Le sostanze proteiche appartengono senza dubbio a questa classe di corpi, ed i prodotti in cui esse si trasformano, sia nell'organismo vivente, sia per l'azione de' reagenti chimici, hanno colle sostanze da cui derivano la stessa relazione che i prodotti descritti in questo lavoro hanno colla populina. Per l'azione degli acidi e degli alcali le sostanze proteiche, sdoppiandosi, si scindono ne' gruppi primitivi da cui sono formate; ma finora non sono stati isolati che alcuni di tali gruppi, e propriamente quelli che sono capaci di cristallizzare, cioè la leucina e la tirosina.

« Quando giungeremo a separare tutti gli altri del miscuglio, potremo risalire alla costituzione della sostanza primitiva, applicandovi le leggi che lo studio delle sostanze complesse ha permesso di stabilire. Allora potremo intendere la genesi dell'acido urico, degli acidi della bile, della creatina, della taurina, della glicocolla, dell'acido inosico, della leucina, della tirosina, ecc., con la stessa facilità con cui oggi intendiamo come dalla populina deriva la salicina, la benzoelicina, la elicina, la saligenina, l'idruro di salicile, lo zucchero, l'acido benzoico; come dall'amigdalina ha origine l'acido idrocianico, l'essenza di mandorle amare, lo zucchero, l'acido formobenzoilico; come dall'acido ippurico si genera la benzamide, la glicocolla, l'acido benzoglicolico ».

Egli reiterate volte colla guida di queste idee tormentò le sostanze albuminoidi, ed ottenne molti risultati parziali, dei

---

[1] *Nuovo Cimento*, vol. I (1855), pag. 218. Cfr. anche *questo volume*.

quali pubblicò soltanto quello intorno alla preparazione della tirosina [1] in una lettera al Liebig.

Invero non era cosa agevole allora chiarire, come egli vagheggiava, la costituzione di queste sostanze allo stesso grado che era chiarita quella della salicina, della populina e dell'amigdalina.

Siamo ancor oggi lontani d'aver raggiunto quella mèta ideale, nonostate i progressi fatti verso di essa cogli studii di Hlasiwetz e Habermann, di Schützenberger, di Hofmeister ed altri.

Il Piria applicò la sua teoria degli accoppiamenti alla costituzione, non solo delle sostanze complesse del genere dei glucosidi e degli albuminoidi, ma altresì di quelle più semplici, e più stabili, come sono i chetoni, le aldeidi e gli acidi organici.

Anzi, a dir vero, fu lo studio di questi ultimi, fatto insieme a Dumas nel 1838, che pose nella mente del Piria il germe delle sue vedute teoretiche, che si vennero poi mano mano lentamente sviluppando e trasformando, e presero infine una forma propria ed originale.

Era così l'indole della sua intelligenza: le altrui idee vi penetravano con stento e lentissimamente; ma una volta penetrate ne uscivano dopo qualche tempo con una fisonomia propria, ed erano esposte con quella precisione che svelava il lungo lavoro di elaborazione subìto.

Era allora difficile anche a lui discernere ciò che aveva ricevuto da altri e ciò che vi avea aggiunto.

Così infatti seguì colle idee che egli attinse dalla convivenza col Dumas, quando insieme a lui si pose a lavorare sui tipi.

Erano uscite di fresco la Memoria di Liebig, che dimostrava la polibasicità di alcuni acidi organici, e quell'altra di Mitscherlich, sulla costituzione dell'acido benzoico, memoria piccola di mole, ma importantissima per l'avvenire della chimica.

Il Mitscherlich avendo scoperto la scomposizione dell'acido benzoico in acido carbonico e benzol, indovinò che dalla unione di questi due ultimi dovea risultare il primo. E non essendo riuscito a fare questa sintesi, fece quella dell'acido oggi detto benzolsol-

---

[1] Notiz über das Tyrosin, *Annalen der Chemie und Pharm.*, volume LXXXII. (1852), pag. 251. Cfr. anche *questo volume*.

fonico, e disse essere per quest'ultimo l'acido solforico, ciò che il carbonico è per il benzoico.

Questa supposizione fu energicamente respinta da Liebig, il quale la credette in opposizione alla sua teoria del benzoile; fu invece altamente apprezzata dal Dumas e dal Piria, i quali procurarono di porre le idee esposte ed i fatti descritti da Mitscherlich e quello scoverto da Melsens, dell'acido solfoacetico, di accordo con la teoria delle sostituzioni e dei tipi, e di servirsene per spiegare la costituzione di quegli acidi organici che Liebig avea dimostrato essere polibasici.

Le relazioni però dei fatti scoverti dal Mitscherlich e Melsens con quelli su cui si fondava la teoria delle sostituzioni e dei tipi erano nascoste dai due seguenti ostacoli:

1° dal riguardare, come allora si faceva, gli acidi solforico e carbonico come monobasici;

2° dall'abitudine di considerare il prodotto di accoppiamento come esclusivamente del tipo di una sola delle due sostanze generatrici.

Avendo rimossi questi ostacoli coll'accettare la bibasicità dei due acidi, solforico e carbonico, dimostrata dal Gerhardt, e col modificare la teoria delle sostituzioni nel modo sopra indicato, il Piria giunse ben tosto a quelle idee sulla costituzione degli acidi organici monobasici e polibasici, dei chetoni e delle aldeidi, quali sono ora generalmente accettate, colla sola differenza in gran parte apparente già notata, di chiamare cioè l'ossidrile degli acidi un equivalente d'ossigeno, più un equivalente d'acqua.

Secondo lui (giova ripeterlo), quando l'equivalente d'ossigeno è sostituito dal cloro o da residui equivalenti, come quelli dell'ammoniaca (amide) o di un idrocarburo, l'equivalente d'acqua si distacca; il che in fondo val quanto dire, che l'acido perde in totale due equivalenti di ossigeno ed uno d'idrogeno, cioè un ossidrile, acquistando invece cloro o un residuo equivalente.

Egli considerò l'acido solfobenzenico e l'acido benzoico come prodotti di accoppiamento di una molecola di acido solforico e carbonico con una molecola di benzina.

La solfobenzide ed il benzone, come l'accoppiamento di una molecola di acido con due d'idrocarburo. Parimenti considerò

l'acido acetico e l'acetone come prodotti successivi di accoppiamento di una molecola di acido carbonico con una e con due molecole di acetene (oggi detto metano).

Considerò l'acido formico come l'accoppiamento di una molecola d'acido carbonico e di una molecola di idrogeno, e le aldeidi come prodotti di accoppiamento dell'acido carbonico con una molecola d'idrocarburo ed una di idrogeno.

Da ciò fu condotto naturalmente a quell'elegantissimo metodo di trasformare gli acidi nelle loro aldeidi (1), metodo col quale operò la conversione dell'acido benzoico in idruro di benzoile, dell'acido cinnamico in idruro di cinnamile, e dell'acido anisico in idruro di anisile.

Cotesto metodo fu tanto utile a me per preparare l'aldeide della serie toluica, ed al Rossi per compire da solo, ed insieme al Lieben alcune serie grasse.

Ed anche questa specie di prodotti d'accoppiamento riguardava dai punti di vista differenti, cioè li comparava all'una e all'altra sostanza di cui contenevano i residui.

Così gli acidi solfobenzenico, benzoico, acetico erano considerati tanto come gli acidi solforico o carbonico, nel quale un ossidrile era sostituito dal residuo dell'idrocarburo, quanto l'idrocarburo, in cui l'idrogeno era sostituito dal residuo dell'acido solforico, o da quello dell'acido carbonico. residui oggi detti solfossile e carbossile.

La solfobenzide, il benzone e gli acetoni in generale erano riguardati, tanto come derivati dall'acido nel quale i due ossidrili eran sostituiti dai due residui dell'idrocarburo, quanto come due molecole di idrocarburo, in cui due atomi di idrogeno sono sostituiti dal residuo, ossia dal radicale dell'acido bibasico, ciò che,

---

(1) Non evvi dubbio che, come ha ben fatto rilevare il Cossa, Williamson aveva sin dal 1852 previsto che distillando il sale di calce di un acido monobasico con formiato si doveva ottenere l'aldeide corrispondente (Ueber Aetherbildung. *Ann. d. Ch. u. d. Pharm.*, vol. LXXXI, p. 73-78). E' però merito del Piria aver fatto l'esperienza, e ciò in connessione con un vasto disegno di sintesi di composti organici, come si potrà facilmente rilevare da una lettera a me diretta in data del 26 giugno 1854, la quale inserisco a parte dopo il testo di questo discorso.

secondo il linguaggio di alcuni chimici, si sarebbe dovuto dire tipo condensato di due molecole d'idrocarburo.

In quest'ultimo caso però opportunamente notava che si riassumevano meglio le trasformazioni del prodotto di accoppiamento, comparandolo a quella sostanza generatrice che era intervenuta per una sola molecola.

Contando tra i residui degli idrocarburi quello della molecola dell'idrogeno, egli collocava l'acido formico a fianco degli altri acidi monobasici, e l'aldeide a fianco a quelli che si dissero acetoni misti.

Avendo così chiarito come il residuo primario d'un acido bibasico possa sostituire un atomo d'idrogeno, trascinando nel prodotto quell'ossidrile acido che gli resta, applicò ciò alla costituzione degli acidi bibasici omologhi al succinico, considerandoli come prodotti di accoppiamento di una molecola di idrocarburo con due d'acido carbonico, ossia come l'idrocarburo in cui due atomi di idrogeno sono sostituiti da due residui di quell'acido.

Inserisco la seguente lettera del Piria a me diretta a schiarimento di ciò che è quì esposto.

Pisa, 26 giugno 1854.

Carissimo amico,

Ho differito alquanto di rispondere alle due gratissime vostre lettere, 1° per un poco di poltroneria comune agli abitanti del *bel paese ove il sì suona*, 2° perchè aveva speranza scrivendovi di annunziarvi qualche cosa di grosso; ma siccome colla mente si corre, ed invece coll'esperienza si cammina a passi di formica, il grosso risultato che io aspettavo non è ancor venuto, ma in sua vece qualche cosa di piccolo, almeno relativamente, ho risoluto di non differire più a lungo a rispondervi, anche perchè ciò che vado a dirvi potrà influire sulle vostre risoluzioni. Siccome sto scrivendo dalla sala degli esami ove non ho meco le vostre due lettere per poter passare in rassegna i risultati da voi ottenuti nello studio dell'alcole benzoico, comincierò a parlarvi di me, riserbandomi di terminare la lettera a casa e di parlarvi delle cose vostre. — Quanto a' miei progetti, io passerò tutte le vacanze

a Pisa, dopo di aver passato 15 giorni alle acque di Montecatini. Per conseguenza, finiti che saranno gli esami, cioè verso i primi giorni di luglio, partirò per Montecatini, ove sperimenterò l'azione purgativa delle acque minerali; depurato che sarò per tal modo dagli *umori grassi,* e colla mente più libera, tornerò a Pisa verso il giorno 18 o 20 luglio al più tardi, per attendere fino a novembre a lavorare nel senso delle idee che diggià conoscete. Per cui se volete venire a Pisa, siccome mi dicevate in una vostra precedente, mi farete cosa gratissima; anzi sarà un vero atto di carità, perchè resto solo e senza avere con chi barattare una parola.

A questo proposito poi vi aggiungo che senza il più lieve disturbo posso offrirvi una stanza intieramente separata dal resto della mia abitazione, e per conseguenza senza nessuna soggezione nè per voi nè per me; per cui vi attendo in casa mia, ove passeremo il giorno nel laboratorio, pranzeremo da scolari e chiacchiereremo la sera; nessun complimento, ogni cordialità.

Il soggetto delle mie ricerche presenti e future è il seguente: Gli accoppiamenti che noi facciamo artificialmente sono la riproduzione di ciò che fa la natura in condizioni di gran lunga più favorevoli: quindi mentre noi non possiamo che accoppiare l'acido solforico, l'acido nitrico, ecc., la natura fa questi accoppiamenti collo stesso acido carbonico. Per me i corpi organici naturali non sono altra cosa. Per dimostrare ciò sperimentalmente bisogna ora trovare de' metodi con cui produrre degli accoppiamenti di quest'acido carbonico artificialmente e riprodurre per sintesi i corpi organici formati dalla natura. Direttamente è inutile tentarlo, così io non credo che con acido carbonico ed acetene si giunga mai a formare l'acido acetico o l'acetone, nè che con benzene ed acido carbonico si possa fare dell'acido benzoico o del benzone; ma non credo improbabile che vi si possa riuscire con metodi indiretti. È singolare intanto che i chimici abbiano diggià eseguita una di queste sintesi, forse la più importante senza avvedersene, col formare i nitrili degli acidi $C^nH^nO^4$ accoppiando gli alcoli coll'acido idrocianico: difatti, scaldando C^2H^3J con KC^2Az si ottiene KJ e $(C^2Az)C^2H^3$. Voi vedete da ciò che questo ultimo si può riguardare come C^2H^4 in cui H è rimpiazzato da C^2Az ed allora si chiama etere metilo-cianidrico, o come $C^2AzO +$ $+ HO$ in cui O è sostituito da C^2H^3, ciò che significa lo stesso,

ed è a quest'ultima costituzione molecolare che si applica propriamente la denominazione di *acetonitrile*. Partendo da questo ultimo punto di vista, è chiaro che quando si tratta l'etere metilo cianidrico con potassa, non si fa altro che rigenerare l'acido carbonico dall'acido cianico, il quale acido carbonico resta accoppiato coll'acetene per dar luogo all'acido acetico, la cui costituzione molecolare sarà necessariamente $C^2O^3(C^2H^3)+HO$.

Un aldeide è in questo modo di vedere $C^2O^2(H)(C^2H^3$, C^4H^5, C^6H^7, $C^{12}H^5$ ecc.) mentre un acetone è invece $C^2O^2(C^2H^3)(C^2H^3)$ o invece di C^2H^3, C^4H^5, C^6H^7, $C^{12}H^5$ ecc. Se dunque in un acetone rimpiazzate il termine C^2H^3, C^4H^5, $C^{12}H^5$ ecc. con H, ne farete un aldeide, e viceversa. Partendo da tali considerazioni, e dall'esperienze di Williamson sugli acetoni misti, ho tentato tale conversione e vi sono riuscito compiutamente. Se difatti si distilla un miscuglio di benzoato di calce e di formiato della stessa base, si ottiene dell'essenza di mandorle amare. La reazione s'intende facilmente $C^2O^3(H)+CaO$ formiato e $C^2O^3(C^{12}H^5)$, CaO benzoato, che si possono per maggior chiarezza scrivere così: $C^2O^2(O)(H)+CaOC^2O^2(O)(C^{12}H^5)+CaO$, permutano rispettivamente i termini H dell'uno con O dell'altro, e si ottiene $C^2O^2(O)(O)2+CaO$ e $C^2O^2(H)(C^{12}H^5)$. Ho tentato un colpo più decisivo, cioè quello di risalire ai composti benzoici dal benzene; difatti i composti solforici, che si possono preparare direttamente col benzene e coll'acido solforico fumante, corrispondono perfettamente ai composti benzoici o carbobenzenici.

$S^2O^5(C^{12}H^5)+HO$ Acido solfobenzenico — $C^2O^3(C^{12}H^5)+HO$ Acido benzoico — $S^2O^4(C^{12}H^5)(C^{12}H^5)$ Solfobenzide — $C^2O^2(C^{12}H^5)$ Benzone. — $C^{12}H^4(C^2O^3)(S^2O^5)+2HO$ Ac. solfobenzoico — $(C^{12}H^4)(C^2O^3)(C^2O^3)+2HO$ Acido ftalico. — E' chiaro da tale confronto che colui il quale riuscisse a permutare il termine S^2O^5 con C^2O^3 o S^2O^4 con C^2O^2, convertirebbe i composti solfobenzenici ne' composti carbobenzenici; questo è ciò che sto tentando, ed a tal fine distillerò solfobenzenato di calce con formiato di calce, da cui dovrei ottenere l'essenza di mandorle amare — $S^2O^4(O)(C^{12}H^5)+CaO$ e $C^2O^2(O)(H)+CaO$ permutando $C^{12}H^5$ del primo con O del secondo, debbono dare S^2O^6+2CaO e $C^2O^2(C^{12}H^5)(H)$. Del risultato di una tale esperienza non posso dirvi ancora nulla di preciso,

perchè ho dovuto spendere più di un mese per procurarmi i materiali necessari ad un tal lavoro e specialmente l'acido solforico anidro; di guisa che sono stato costretto a preparare quest'ultimo sinteticamente; ora per altro ho delle masse di solfobenzide e solfobenzenato di rame magnificamente cristallizzato, e finiti questi benedetti esami, tenterò l'esperienza decisiva. Credo inutile il dirvi quanti altri tentativi si possono fare, nel caso che il primo fallisse, per mezzo della solfobenzide e dell'acido solfobenzenico. Ho parecchie altre cose in corso di esperienza nella stessa direzione d'idee; ma per ora è inutile parlarne. Eccomi ora a voi.

Prima di tutto debbo dirvi che nell'estate passata a Napoli parlai a lungo con Mitscherlich del vostro lavoro: egli prese nota di tutto e se ne interessò moltissimo. Fra le altre cose mi disse che non è mai riuscito a convertire l'essenza in acido benzoico ed in idrogeno per mezzo della potassa fondente. Ciò che si sviluppa, secondo lui, non è idrogeno. Per quanto strana mi sia sembrata una tale asserzione pure trovandovi colle mani in pasta, sarebbe utile ripetere l'esperienza facendo l'analisi del gas.

Quanto al vostro etere benzo-benzoico, credo che lo fareste sicurissimamente, senza passare per l'acido benzoico anidro, riscaldando in un tubo chiuso l'etere idroclorico dell'alcole benzoico con benzoato di potassa; con un metodo analogo fareste probabilmente tutti gli altri eteri. La parte più importante del vostro lavoro mi pare essere questo singolare sdoppiamento de' vostri prodotti: l'essenza si converte in $C^{14}H^{6}O^{4}$ e $C^{14}H^{8}O^{2}$, quest'ultimo in $C^{14}H^{6}O^{2}$ ed in C^{14} H^{8}: una porzione dello stesso corpo si ossida a spese dell'altra, il che ci deve rendere più cauti a non considerar sempre come preesistenti i prodotti in cui si scindono altri corpi sotto l'influenza di reagenti, che a primo aspetto non sembrerebbero dovere alterare la costituzione molecolare delle materie organiche. Un trattamento debitamente prolungato del vostro alcole colla potassa dovrebbe dare in ultimo benzoene e benzoato. Chi sa che l'alcole ordinario nelle stesse condizioni non dia acetato e $C^{4}H^{6}$? Ciò darebbe luogo a molti arzigogoli. Ma più d'ogni altra cosa vi raccomando di pubblicare il lavoro, lasciando per altra occasione quelle tali quistioni generali che non hanno una

attinenza immediata col soggetto generale. Ciò che vi è accaduto con Cahours e Cloez deve servirvi di lezione. Tanti saluti in nome di mia moglie e di Bertagnini; amatemi e credetemi

Vostro affez.mo amico

R. Piria.

Un simile modo di vedere applicò all'acido ossalico dicendolo il secondo prodotto di accoppiamento dell'acido carbonico colla molecola dell'idrogeno, essendo l'acido formico il primo.

Queste idee, il cui germe traspare già nella *Memoria sui tipi* scritta insieme a Dumas nel 1839 e pubblicata nel 1842, egli venne sempre più sviluppando e più sicuramente esponendo nel suo insegnamento; ma non osò pubblicarle che vent'anni dopo, quando potè convalidarle da un lato con le proprie esperienze della trasformazione degli acidi in aldeidi, e dall'altro coll'esempio dell'introduzione dei due residui dell'acido solforico bibasico al posto di due atomi di idrogeno nell'acetene (metano), esempio contenuto in una memoria di Buckton ed Hofmann. Ed anche allora lo fece sotto la modesta forma di considerazioni aggiunte al sunto che di quella memoria inserì nel *Nuovo Cimento* (1); nè si curò di far conoscere le sue vedute oltre Alpi.

Tanta era in lui la ripugnanza di pubblicare considerazioni teoriche che non scaturivano da nuove esperienze, e tanto poco interesse egli riponeva nello assicurarsi la priorità delle idee. Egli spingeva sino all'esagerazione, come spesso faceva di altri suoi convincimenti e delle sue tendenze morali ed intellettuali, la seguente massima: che il merito sta nello scoprire i fatti da cui le nuove idee debbono spontaneamente scaturire.

Con questa massima egli sconsigliava ai suoi amici ed allievi qualunque pubblicazione puramente teoretica.

Lo so ben io che, non volendo far cosa a lui sgradita, presi la

---

(1) *Il Nuovo Cimento*, vol. III, (1856), pag. 142 e 145. Azione dell'acido solforico sui nitrili e sulle amidi. Buckton ed Hofmann. Cfr. anche *questo volume*.

modesta forma di una lettera ad un collega e di un sunto di lezioni fatte per pubblicare alcune considerazioni generali sulle teorie chimiche.

Il modo come egli interpetrava la diminuzione della capacità di saturazione di un acido accoppiato ad una sostanza neutra, o di due o più acidi accoppiati fra loro, lo condusse naturalmente alla legge che Gerhardt chiamò legge degli acidi copulati, la quale in fondo è quella che oggi spontaneamente si prevede nei due casi, in cui una o più delle sostanze generatrici per formare l'acqua eliminata nell'accoppiamento perdono o l'ossidrile acido, o l'idrogeno metallico.

È evidente allora che la capacità di saturazione del prodotto sarà eguale al numero d'atomi d'idrogeno metallico che vi rimangono, cioè eguale alla somma di quelli che erano nelle materie generatrici, meno tante unità quante sono le molecole d'acqua eliminate.

Scrivete in luogo di molecole d'acqua paio di equivalenti ed avrete l'espressione della legge tal quale fu formulata dal Piria.

Egli non lasciò sfuggire occasione per discuterla e verificarla. A tale scopo fu diretto il suo lavoro sull'acido salicilico [1], che era descritto come monobasico. Egli dimostrò che è bibasico, e così eliminò l'anomalìa che pareva offrire il suo etere metilico che si comporta come acido.

Tutto poi egli pose di accordo colla legge degli acidi copulati, quando potè considerare l'acido salicilico come prodotto di accoppiamento dell'acido carbonico bibasico col fenol che ha caratteri di un acido debole monobasico.

Ciò che ho sinora rammentato, parmi, basti a dimostrare, come le vedute teoriche del Piria formavano un insieme connesso in tutte le sue parti e capace di continuo, ulteriore sviluppo: un sistema che seguendo il progresso della scienza veniva abbracciando ed incorporando tutte le analogie che successivamente si scoprivano tra i fatti, senza sorpassarle però con ipotesi preconcette.

---

(1) *Nuovo Cimento*, vol. I, (1855), pag. 5. — *Sulla costituzione chimica dei Salicilati*. Cfr. anche *questo volume*.

In ciò sta precisamente la di lui superiorità, non esito ad affermarlo, sul più gran numero dei chimici suoi contemporanei.

Certamente nello spiegare i fatti si incontrò or con l'uno or con l'altro di loro; molte sue parziali interpretazioni furono da altri prima di lui, se non concepite, almeno pubblicate; ma il Piria avendo tutto tratto dalla propria meditazione e tutto sottomesso a severa critica, fedele ai rigorosi metodi della logica induttiva, non introdusse mai nei suoi concetti alcuna cosa che il progresso ulteriore abbia cancellato.

Col suo modo largo di intendere la preesistenza di residui di molecole in molecole più complesse e, collo avere evitato l'artificio di piegare qualsiasi composto al letto di Procuste di uno dei tre famosi tipi, egli prese certamente il cammino più diretto che dalla genuina teoria delle sostituzioni e dei tipi, qual fu concepita da Dumas, avviò verso le formule di struttura e la teoria del collegamento degli atomi polivalenti; la quale sebbene non sia ancor l'ultima mèta a cui aspiriamo, pure riassume la più gran parte delle relazioni con tanto stento e tanta lentezza a mano a mano svelate sulla genesi e le metamorfosi dei composti di carbonio.

Noi tutti che fummo suoi allievi, possiamo far fede che non dovemmo nulla dimenticare di ciò che avevamo da lui imparato per accettare quella nuova teoria; alla quale anzi fummo condotti dalla evoluzione stessa della scienza senza esserci mai accorti di un brusco mutamento di direzione intellettuale.

Egli stesso quando deliberò di adottare la teoria atomico-molecolare nella nuova edizione del trattato di chimica inorganica, che pur troppo non giunse a compire, non credette di far cosa che si scostasse dai suoi precedenti.

Nonostante che nel suo insegnamento avesse più volte esposto con marcata predilezione la teoria di Avogadro e di Ampère, tal quale era stata apprezzata dal Dumas, ed avesse perciò riguardato diverse dagli atomi le molecole dei corpi semplici, assegnando a quelle dell'idrogeno e del cloro le formule H_2 e Cl_2; nonostante che avesse accettato la bibasicità degli acidi solforico, carbonico ed ossalico, ed apprezzato gli argomenti che avean fatto proporre a Gerhardt come unica molecola i due così detti equivalenti d'acqua; pure per ragioni simili a quelle per cui quest'ultimo adoperò

nel suo trattato di chimica organica la notazione in uso degli equivalenti, e perchè inoltre lo stesso Gerhardt aveva scosso [1] la base del suo edificio rinnegando la teoria di Avogadro e di Ampère, ed aveva adottato nella chimica minerale un sistema di pesi atomici e di formule che era in disaccordo colle analogie, coll'isomorfismo e colla legge dei calorici specifici, per tutte queste ragioni il Piria continuò nelle varie edizioni del suo trattato ad usare gli equivalenti e la nomenclatura dualistica.

Decise di adottare il nuovo sistema di pesi atomici soltanto verso la fine del 1863, cioè quando gli parve che le modificazioni introdottevi l'avessero posto in sufficiente accordo con l'insieme delle analogie chimiche ed avessero rimosso se non tutti i dubbi, almeno le incongruenze più palesi.

Egli allora si pose seriamente all'opera di rifare da cima a fondo il suo trattato di chimica inorganica.

In questo mutamento tanto radicale, il conservare, come egli si era proposto, i pregi che quel trattato elementare avea, cioè l'esattezza e precisione nel descrivere i fatti e la perfetta coerenza tra la nomenclatura dei composti, il linguaggio adoperato per interpetrare le reazioni e le nuove vedute teoriche da esporre, era invero ardua impresa; sopratutto in quel periodo di transizione in cui ancora si trovava la chimica, nel quale non erano stati ancora eliminati i dubbii sparsi da Deville e da altri chimici francesi sulla solidità della teoria di Avogadro, vera base di tutto il nuovo sistema.

Ed ardua sopratutto era per il Piria, a cui ripugnava altamente asserire nello insegnamento elementare cosa non pienamente e solidamente dimostrata e ricorrere a quelle scappatoie, a cui molti scrittori di trattati della così detta chimica moderna hanno ricorso, quando s'imbatterono in qualche intoppo.

Amo leggere alcuni brani di ultime lettere del Piria che di-

---

[1] Leggasi la Memoria di Ch. Gerhardt, *Sulla basicità degli acidi*, inserita nei suoi *Comptes rendus des travaux de Chimie*, 1851, e specialmente il brano a p. 47, per convincersi come Gerhardt abbia rinnegato la teoria di Avogadro.

mostrano come egli abbia misurate le difficoltà dell'impresa e si sia accinto a superarle.

Ecco ciò che scriveva a me da Napoli il 4 gennaio 1864:

« *Caro Cannizzaro,*

« Mi trovo in Napoli per passarvi l'inverno, e forse vi resterò. Essendo stato ammalato a Torino ne' mesi di novembre e dicembre, i medici mi hanno consigliato a soggiornare in un clima più mite di quello di Torino; quindi ho chiesto un congedo di alcuni mesi; Rossi mi supplisce.

« Stando qui senza altre occupazioni, mi sono deciso a ristampare, o per dir meglio a rifare la chimica inorganica, per poi rifare la chimica organica. Dopo aver esitato per qualche tempo, mi sono risoluto a farla secondo le idee perdominanti del giorno, ed ho già scritto le cose generali; ma la maggiore difficoltà sarà nella applicazione, e voi sapete che quanto a chimica inorganica Gerhardt vi è mal siuscito colla sua *introduzione alla chimica secondo il sistema unitario.*

« Ad ogni modo tenterò.

« Fra le cose generali ciò che mi ha dato più noia è l'articolo *equivalenti e teoria atomica.*

« Ho tentato di essere ad un tempo chiaro e conciso, ho scritto quattro volte da capo l'articolo, poi l'ho fatto stampare a parte tirandone dieci esemplari, su cui farò le correzioni ed i cambiamenti; ma non ne sono ancora contento e probabilmente lo rifarò da capo.

« Intanto siccome siete l'individuo più atomico, secondo l'espressione di Hofmann, vi spedisco un esemplare di detto articolo pregandovi di scrivere in margine tutte le osservazioni che crederete opportune ».

Continua la lettera esponendo le sue difficoltà sulla teoria atomica che dovea esporre.

Dice difatto:

« Dall'articolo che vi mando vedete che ho adottato intieramente le vostre idee. La sola cosa in cui mi restan dei dubbii è

l'ammettere che vi possano essere molecole formate di un solo atomo come quelle del mercurio, del cadmio, dello zinco ».

Più oltre discute intorno le densità anomale e intorno alle esperienze di Deville, che tendono a provare che esistono realmente *vapori, le cui molecole sono condensate soltanto della metà di quel che si osserva comunemente,* e soggiunge: « nel mio articolo non avendo ancora fissate le mie idee su questi particolari, ho saltato la questione a piè pari; ma è pur necessario che ne dica qualche cosa ».

Siegue a discutere le esperienze di Deville, e ne propone alcune altre che possano risolvere i dubbi, ed infine ragiona della teoria dei tipi e dei radicali, dimostrando come le idee da lui precedentemente sempre esposte s'accordino con le nuove teorie.

L'anno successivo 1865, al 3 marzo rimossi nella sua mente, dopo lunga elaborazione, gli ultimi dubbi sulla teoria atomica molecolare, continuando a ragionare meco intorno al trattato che veniva compilando, scriveva quanto segue:

« Trovo immense difficoltà nello applicare le idee generali ad alcuni casi particolari, e vi confesso che da alcuni giorni sono quasi scoraggiato. La difficoltà principale procede da ciò che vogliamo esprimere idee nuove con vocaboli vecchi, e ciò che è peggio, idee giuste con un linguaggio che si applica ad un ordine di idee riconosciute erronee; quindi giri di parole che dànno un concetto vago e indeterminato di ciò che vogliamo esprimere. Io reputo suprema necessità quella di cambiare il linguaggio. L'esperienza di Carlsruhe ha provato che coi congressi non si fa nulla.

« Vi fo una proposta ardita: facciamolo noi a poco a poco, senza idea preconcetta ed a misura che l'occasione si presenta. Io vi comunicherò le mie proposte, voi mi comunicherete le vostre. e quelle che saranno consentite da ambe le parti verranno adottate da noi due. Io premetterò al trattato una pagina in cui sarà dato il senso dei nuovi vocaboli: voi ve ne servirete, sia nello insegnamento, sia negli scritti. Adottato da noi questo linguaggio, lo sarà naturalmente dai nostri discepoli, ed in breve diverrà il linguaggio de' chimici italiani, e quand'anche dovesse restare così circoscritto, tanto basta perchè abbia la sua ragione di essere. Comincio senza altri preamboli ».

L'8 aprile successivo (due mesi prima della sua morte) rispondendo con una certa vivacità ad osservazioni da me fatte su alcune delle sue proposte ed all'impazienza da me manifestata per il ritardo di pubblicare il suo libro sino ad aver raggiunto quell'ideale disegnato nella sua mente, scriveva a me la seguente lettera, che io amo leggere per intero come l'ultima che egli abbia scritto di argomenti scientifici, la quale contiene tanto sani consigli per gli insegnanti di chimica.

Napoli, 8 aprile 1865.

« *Caro Cannizzaro,*

« Temo abbiate frainteso il senso della mia lettera, o non abbiate abbastanza ponderato ciò che vi ho scritto. Io non vi proponeva di abbracciare le mie idee, nè m'impegnavo di adottare le vostre; sarebbe stata una proposta per lo meno strana, ma volevo impegnarvi ad adottare lo stesso linguaggio, o per dir meglio, a trovare de' nomi per indicare certe cose che tutti abbiamo nella testa e che non sappiamo come chiamare. Capite bene che, anche non adottando certe idee, non si possono discutere se non si hanno i nomi per indicarle. Io vi diceva per conseguenza: cerchiamo de' nomi di comune accordo, e vi dicevo di comune accordo, perchè invece d'inventare due nomi per esprimere la stessa cosa, è meglio averne uno solo. Io non so cosa ci ha a vedere l'ardire, la temerità per far qualche nome di più. Chiamereste temerario un matematico se nel dare una formula dicesse: io chiamo la tal cosa a, la tal altra b, ecc. Egli non farebbe altro che dare ad a ed a b un significato convenzionale, il quale permette di evitare l'impiego d'un lungo frasario, ed esprime la cosa in un modo chiaro e conciso al tempo stesso. Questo è precisamente ciò che io vi proponevo.

« Discutete pure con chi e quanto più vi piace, nè avete il bisogno di chiedermi il permesso. Sapete pure che amo la discussione, e che abbandono volentieri le vecchie idee, immaginate se posso attaccare importanza alle parole.

« Vi dicevo in una mia precedente, che la difficoltà di scrivere un trattato di chimica attualmente consiste principalmente nel dover esprimere idee nuove con un linguaggio antico. Se ne volete

acquistare il pieno convincimento, provatevi a fare quel che vi dico.

« Prendete un libro di chimica scritto secondo l'antico sistema, leggetene un paio di pagine, e cercate di cambiare tutte le espressioni che ripugnano colle nuove idee, sostituendovi il linguaggio moderno: dalla difficoltà che incontrerete potrete valutare quella che accompagna la compilazione di un libro elementare. E dico espressamente *libro elementare,* giacchè se parlando a chimici provetti diceste, p. es.: « Versando in questo sale la soluzione di un alcali, si precipita la base che vi era combinata », egli intende quel che volete dire; ma se parlate ad un principiante, al quale avrete fatto sforzi erculei per dimostrare che i sali non contengono nè acidi nè basi, ma soltanto i loro residui, quando gli direte che *la base è contenuta nel sale,* farete nascere nella sua mente una confusione tale, che lo renderete inetto a capire la chimica. Io credo che, quando si parla a principianti i quali non hanno altre idee della scienza che quelle che voi stesso gli avrete comunicate, bisogni farsi una legge di non impiegare un'espressione, una sola parola che esprima idee le quali non armonizzino col piano dell'insegnamento. Verso la fine del mese ritornerò a Torino; ciò vi scrivo acciò sappiate dove indirizzarmi le lettere ».

Ed a Torino dopo due mesi egli cessò di vivere, lasciando del suo rinnovato trattato in manoscritti o in stampe, una prima parte, della quale però non era ancor soddisfatto.

Considerando come siasi tardato ad eliminare dai trattati elementari di chimica scritti dopo quell'epoca i difetti che egli tanto si studiò di evitare, senza che possa dirsi neppur ora raggiunto l'ideale che egli si proponeva, si ha ragione di deplorare che l'immatura morte gli abbia impedito di compire il suo disegno.

Altri lavori sperimentali del Piria.

Non avendo voluto interrompere la esposizione delle vedute teoriche del Piria, non mi si è offerta finora l'occasione di rammentare molti suoi lavori sperimentali.

Lasciando pure in disparte l'importante descrizione del suo metodo di analisi organica elementare, le esperienze sui fumaiuoli fatte col Melloni, quelle sullo assorbimento delle sostanze minerali dai vegetali, e molte analisi modello di esattezza (1), volendomi pure limitare alle cose che la storia della chimica non dimenticherà, non posso tacere di due sue Memorie: quella cioè sulla Asparagina, pubblicata nel 1846 (2), e quella sui prodotti ottenuti dall'azione del solfito d'ammoniaca sulla nitro-naftalina, pubblicata nel 1851 (3).

Ne dirò perciò ora brevemente.

Non avea compiuto il Piria il lavoro sulla Salicina, che gli si offrì l'occasione, che afferrò a volo, di studiare un altro principio immediato dei vegetali, l'Asparagina.

Un farmacista di Pisa ne avea estratto quanto bastò per riconoscerla dalle vecce cresciute nella oscurità.

Piria dimostrò da prima che l'Asparagina non preesiste nei semi delle vecce, ma si forma dopo il loro germogliamento, ed esiste in tutti i periodi dello sviluppo di queste piante, sia che crescano nell'oscurità o alla luce, e poi nuovamente sparisce quando le piante divenute adulte cominciano a fiorire ed a portar frutta; di questi fatti è già riconosciuta l'importanza nella fisiologia vegetale.

Sottoponendo poi all'azione dell'acido nitroso l'acido aspartico e l'Asparagina, ottenne l'acido malico, donde conchiuse che sono prodotti successivi di accoppiamento dell'acido malico.

Egli credè allora che *fra l'acido malico, l'acido aspartico* e *l'asparagina* sienvi le stesse relazioni che tra l'acido ossalico, l'acido ossammico e l'ossamide.

I due seguenti fatti erano però contrari a questa analogia dedotta dal solo confronto delle equazioni grezze.

---

(1) La lista dei diversi lavori del Piria trovasi inserita nella pregevolissima Memoria di Alfonso Cossa, *Notizie sulla vita e sulle opere di Raffaele Piria.*

(2) *Studii sulla costituzione chimica dell'asparagina e dell'acido aspartico.* — *Cimento*, vol. IV (1846), pag. 55. Cfr. anche *questo volume.*

(3) *Annali delle Università toscane* — *Scienze cosmologiche*, vol. II, (1851), pag. 1. Cfr. anche *questo volume.*

1° Che l'acido aspartico era bibasico e l'Asparagina acido monobasico, mentre che, stando a quella analogia ed alla legge sulla capacità di saturazione dei prodotti di accoppiamento, l'acido aspartico avrebbe dovuto essere monobasico e la Asparagina neutra;

2° Che l'acido aspartico non dà acido malico cogli alcali, mentre che l'acido ossammico si scompone subito in ossalico.

Il Piria, alieno dal credere di aver raggiunto colle sue vedute teoriche la meta della scienza, volentieri osservò, anzi scoprì questi fatti che non capivano nelle leggi sugli accoppiamenti da lui accettate e li registrò fedelmente, lasciando che col progresso della scienza si trovasse la spiegazione dell'anomalia.

Il Laurent invece non potendo rassegnarsi a questa eccezione alla legge di saturazione degli acidi copulati, si diede a tormentare i fatti per dimostrare che l'acido aspartico era monobasico e non bibasico come aveva indubbiamente provato il Liebig.

Il lavoro del Piria ha non solo l'importanza d'aver svelato la relazione dell'asparagina coll'acido malico, ma ancor quella maggiore di aver introdotto il prezioso metodo di convertire per mezzo dell'acido nitroso l'amide in ossidrile.

Questa che fu per molto tempo chiamata la reazione del Piria, fu dopo il 1848 da Adolfo Strecker (1) successivamente applicata all'acido ippurico, alla glicocolla ed alla leucina e furono così scoverti gli acidi benzoglicolico, glicolico e leucico.

Anche lo Strecker si accorse che la capacità di saturazione di questi acidi amidati non corrispondeva alla legge di Gerhardt e Piria; egli disse perciò nel 1851 (2):

Evvi una differenza notevole tra le solite amidi, gli acidi ammici ed i corpi del gruppo della glicocolla, della leucina, dell'acido aspartico e della asparagina.

Non trovò però neppur egli, cinque anni dopo del Piria, la spiegazione di questa differenza, spiegazione che venne spontanea più tardi quando fu distinto l'ossidrile alcoolico dall'ossidrile acido. Allora fu notato che la legge di Gerhardt e Piria era ap-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, vol. LXVIII, pag. 47.
(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, vol. LXXX, pag. 33.

plicabile al solo caso in cui l'amide sostituisce l'ossidrile acido. e non quando sostituisce l'ossidrile alcoolico.

L'altra memoria, di cui non voglio tacere, contiene la descrizione di due acidi isomeri detti tionaftamico e naftionico, i quali risultano dallo accoppiamento dell'acido solforico colla naftilamina, l'uno e l'altra nascenti per l'azione reciproca del solfito di ammoniaca sulla nitro-naftalina.

Questo lavoro diede certamente un importante contributo alla storia degli acidi solfonici e dei derivati dalla naftalina.

Infatti di acidi simili fatti da alcaloidi artificiali non conoscevasi allora altro esempio che quello dell'acido solfoanilico che il Gerhardt aveva però creduto fenilsolfammico.

Il Piria non solo aggiunse un secondo e più chiaro esempio di un vero acido solfonico di un alcaloide ed un pellegrino ed elegante metodo di produrlo, ma, grazie alla scrupolosa esattezza dei suoi metodi di ricerca, non si lasciò sfuggire e pose in rilievo il fatto allora nuovo della simultanea produzione di due composti isomeri.

È notevole la cura e diligenza che egli pose nello studio e nella descrizione di tutti i caratteri, comprese le forme cristalline, dei due acidi e dei loro sali, in modo che nulla resta da aggiungervi neppur oggi che si vanno comparando e classificando i derivati isomeri della naftalina.

Il Laurent invece, il quale volendo anch'egli partecipare al merito della importante scoverta di un acido solfonaftalidamico, appena annunziati i risultati del Piria, si affrettò a comunicare all'Accademia di scienze di Parigi (¹) avere con un altro metodo ottenuto lo stesso acido naftionico; non lo studiò nè lo descrisse, in modo che non si accorse che non era identico a quello del Piria. Perciò Schmidt e Schaal (²) dovettero nel 1874 ripreparlo e ristudiarlo per dimostrare che l'acido di Laurent era un isomero del naftionico; mentre che bastò loro la descrizione di questo

(¹) Laurent, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, vol. XXXI, (1850), pag. 537.

(²) Ernst Schmidt u. Bernh. Schaal, *Ueber die Sulfosäuren des Naphtylamins — Berichte der Chem. Gesellschaft*, VII, 1367.

ultimo fatta dal Piria per riconoscere che era identico a quello che essi prepararono per l'azione diretta dell'acido solforico fumante sulla naftilamina.

Anche in questa memoria sui due derivati della naftalina traspare la marcata tendenza del Piria di mirare colle sue ricerche più all'avvenire che al presente della scienza.

Perciò egli pose sempre in rilievo meglio le cose oscure colle teorie dominanti che quelle da esse spiegate.

Infatti nel caso particolare non solo nota la differenza dei caratteri dei due acidi alfine di riconoscere ciascun di essi ove s'incontri, ma richiama l'attenzione principalmente sulla differenza della loro stabilità, presago che questo sarà il fatto culminante il quale in avvenire dovrà condurre a spiegare quella differenza di loro costituzione, che per allora non poteva essere spiegata.

Riferirò alcuni brani della sopraindicata sua memoria, ove questo suo pensiero è meglio scolpito.

« Il caso di prodotti isomeri (egli ivi dice) generati per lo accoppiamento degli stessi corpi non è certamente nuovo in chimica organica. L'acido solfovinico e l'acido isetionico sono isomeri e presentano le stesse differenze di stabilità che si osservano tra l'acido tionaftammico e l'acido naftionico; ma fra' due primi esiste almeno differenza di origine, che potrebbe fino ad un certo punto spiegare l'isomeria dei prodotti; mentre l'acido tionaftammico e l'acido naftionico si formano simultaneamente, nelle stesse condizioni e sotto l'influenza degli stessi corpi, sicchè sarebbe impossibile ascrivere l'isomeria dei due ultimi alla stessa causa.

. . . .

« Del resto egli è impossibile nello stato presente della scienza di risolvere queste oscurissime questioni di chimica molecolare, per cui dobbiamo limitarci a ravvicinare i nuovi fatti, che si vanno acquistando, ed altri fatti analoghi che la scienza possiede, indicando non solo le analogie, ma ben anco le differenze, ed è appunto con questo intendimento che ho cercato di stabilire un confronto tra i prodotti dell'accoppiamento della naftalidina e quelli dell'alcole vinico ».

Questa comparazione dell'isomeria dei due acidi solfovinico

e isetionico con la isomeria degli acidi naftionico e tionaftoico pare proprio una divinazione, se è vero, come credo probabile, che l'acido tionaftoico sia un acido naftilsolfammico, non essendovi dubbio che il naftionico sia uno degli acidi naftilaminsolfonici.

Le singolari doti di investigatore.

Giovando ora riassumere le singolari doti di investigatore che risaltano in tutte le memorie che ho rammentate, non potrò meglio farlo di quello che l'ha fatto il Dumas in una lettera ultimamente a me diretta.

Avendo dato all'illustre chimico francese notizia delle onoranze che qui si sarebbero rese alla memoria dell'antico suo allievo ed amico, io invero mirai ad attirarlo a farmi una viva narrazione delle prime relazioni che egli ebbe col Piria; poichè io rammentava che esse aveano lasciato nella memoria di quest'ultimo tracce indelebili.

Le rarissime volte ch'egli parlava dei casi suoi passati rammentava con viva riconoscenza l'effetto salutare e durevole prodotto in lui dalla inaspettata grande benignità con cui fu accolto dal Dumas, quando giovine straniero gli si presentò a Parigi manifestandogli l'ardente desiderio di lavorare nel suo laboratorio.

Il Dumas rispose alla mia lettera evitando di parlare di sè e di rammentare l'abituale sua tendenza di incoraggiare ed aiutare i giovani chimici, tendenza che tanta parte ha avuto nel progresso della chimica organica, e diede invece largo sfogo ai sentimenti di stima e di ammirazione che egli avea sempre nutrito per il suo antico allievo e compagno di lavoro.

Credo che vi riescirà gradito che io legga fedelmente tutta questa lettera.

22 Avril.

Monsieur et très honoré collègue,

Je serai bien heureux de pouvoir contribuer à l'hommage que vous voulez rendre à la mémoire de Piria. J'ai gardé les senti-

ments les plus profonds de mes rapports avec cet éminent chimiste et les souvenirs les plus affectueux de mes contacts avec cette nature honnête et droite. M. Piria est un des hommes que j'ai été particulièrement heureux de considérer comme ami, en même temps que j'étais fier de lè compter parmi mes Elèves.

Vous l'avez connu. Sa manière calme et refléchie rappelait bien plus un enfant du Nord qu'un homme du Midi. Mais j'ai eu de nombreuses preuves que sous cette apparence lente, paresseuse, indifférente, se cachait à la fois le génie ardent de l'invention et la chaleur d'un cœur aimant et généreux.

Vous avez bien raison d'apprendre à l'Italie à honorer ce grand talent et ce noble caractère. Je n'ai pas suivi les détails de sa vie depuis son retour dans sa patrie, mais je suis bien sûr que tout dans sa conduite a été digne, simple et plein de dévoument à la science et à son pays.

Je pense que la manière la plus simple de vous fournir les matériaux que vous souhaitez consisterait à me communiquer votre premier travail en me permettant de vous indiquer les passages qui pourraient être modifiès ou complétés.

Le point de vue ou je me placerais, si j'écrivais la vie de Piria, serait celui-ci :

Piria n'appartenait pas à la catégorie nombreuse des chimistes qui partant d'un fait, d'une remarque dûe au hasard, s'en font un point de départ pour arriver à des dévoloppements plus ou moins abondants, plus ou moins heureux. Il méditait beaucoup, longuement, patiemment et ne se mettait à l'œuvre que avec un plan dans l'esprit.

C'était alors chose merveilleuse que de voir se matérialiser sa pensée par des expériences qu'il semblait repéter alors qu'il les inventait: tant leur marche était d'accord avec ses prévisions. J'ai vu de près bien des chimistes et des plus renommés, je n'ai connu que Piria dont on eut le droit de dire qu'il n'a presque rien dû au hasard et que l'expérience a presque toujours été la simple traduction en fait d'une vérité qui s'était formulée dans son esprit et qui s'y trouvait en puissance.

Il restait immobile et calme pendent quelques semaines, comme étranger au mouvement du Laboratoire, ne s'occupant pas

des autres et nous avions pris l'habitude de respecter ce repos méditatif.

On disait de lui, dans ces moments : il est en chrysalide, mais nous le reverrons papillon. En effet, un jour, à l'improviste, il se levait, organisait une expérience et pendant quelques semaines nous marchions avec lui de surprise en surprise.

Je réclame envers votre pays, le mérite d'avoir compris cet esprit rare, d'avoir su respecter ses façons de penser et d'agir et d'avoir été assez-heureux pour lui fournir les moyens d'exécuter des études exigeant de grandes dépenses que la bourse légère alors, je pense, ne lui aurait permis ni de tenter, ni surtout de poursuivre largement, comme il a pu le faire.

Mais, donnez-moi votre ébauche et je ferai revivre tous mes souvenirs avec le plus grand bonheur.

Croyez bien, en attendant, à mes sentiments de grande et affectueuse considération.

Dumas.

Dopo la testimonianza di giudice tanto autorevole non occorre che io ne citi altre che pure avrei raccolto, sull'alto valore del Piria quale originale investigatore.

L'insegnante e il Maestro.

Dovrò ora dire qualche cosa dell'opera sua nell'insegnamento.

I brani delle sue lettere che ho già letto, riguardanti il trattato elementare destinato agli studenti, sono già prova del grande studio che egli poneva nella scelta tanto della materia, quanto dell'ordine e della forma per insinuare nelle menti dei principianti precise ed esatte cognizioni, e sopratutto per educarle al rigoroso metodo induttivo.

Però soltanto coloro, che l'hanno ascoltato, possono farsi

un'idea adeguata in qual alto grado egli raggiunse cotesto effetto nelle sue lezioni cattedratiche (1).

Ma la esposizione sulla cattedra non era l'unica principale meta a cui aspirò.

Egli si era proposto di fare nel suo laboratorio un vivaio di chimici indagatori ed imprimere così in Italia un impulso simile a quello che il Liebig diede in Germania alle ricerche non solo della chimica, ma altresì di tutte le scienze sperimentali.

Il ritratto fatto dal Dumas del nostro Maestro mi ha tolto ogni esitazione e posso adesso manifestare il mio antico convincimento, che cioè il Piria, come capo di una scuola pratica e di un laboratorio di ricerche, avea doti non inferiori al chimico tedesco e che se il numero de' suoi allievi fu di gran lunga inferiore a quella falange di illustri chimici, che uscirono dal laboratorio di Giessen, ciò devesi alle circostanze, in cui fu, tanto diverse da quelle che erano in Germania.

---

(1) Inserisco la testimonianza seguente come quella che esprime l'opinione non di un solo, ma di tutti gli antichi allievi del Piria:

« L'insegnamento di Piria fu per me una rivelazione della logica. Uscito « dalle scuole filosofiche del tempo e da insegnamenti di scienze naturali « dati da uomini i quali non erano che cataloghi di nozioni scientifiche, fui « sorpreso e sedotto quando venni in contatto con quell'uomo. Egli accop- « piava una mente sintetica ad uno spirito rigoroso di analisi, e la chiarezza « e la sicurezza colla quale procedeva dal noto all'ignoto per mezzo di espe- « rimenti ben concepiti e di deduzioni stringenti e chiarissimamente esposte, « mi fecero per la prima volta capire come il metodo sperimentale dovesse « essere applicato.

« Questa non fu soltanto la prima impressione di una giovine mente. « Anche negli anni posteriori, quando i confusi insegnamenti medici del « tempo mi facevano perder la strada, io usava ritemprarmi coll'andare « alle lezioni di Piria, ove era sempre sicuro di godere un vero piacere in- « tellettuale. Lasciai l'Università di Pisa nel 1854. e adesso, dopo quasi 30 « anni, la memoria di ciò che ho provato durante le mie relazioni con quel- « l'uomo è ancora vivissima in me. Nella mia vita avventurosa e variata ho « spesso interrotto il lavoro scientifico; e tutte le volte che vi sono ritornato, « ho dovuto confessare a me stesso, che se io era ancora capace di lavorare « con qualche frutto, lo doveva alla tempra intellettuale acquistata per mezzo « dello insegnamento di Piria.

« Tommasi Crudeli ».

Ivi la divisione in piccoli Stati ed il difetto di una piena libertà politica non si opposero, anzi forse giovarono al movimento intellettuale ed agli studi severi. I principi li promovevano senza sospetto e gli studenti accorrevano dall'uno all'altro estremo dell'Alemagna per scegliere i loro maestri: perciò il laboratorio di Giessen fu in poco tempo affollato e Liebig potè disporre di larghi mezzi per aiuti governativi e per contribuzione degli allievi.

In Italia invece la dominazione straniera collegata a quella clericale avea depresso, ove non spense, la vita intellettuale: le classi agiate aliene da studi severi, la carriera scientifica avea ben poche attrattive; pochi si davano alla coltura delle scienze naturali e pochissimi erano coloro che per far ciò si trasferivano dall'uno all'altro Stato.

Quel piccolo eletto numero di giovani che lasciavano il luogo nativo in cerca di migliori maestri, affluivano intorno al 1849 all'università di Pisa, ove si era fatto un attivo focolaio degli studii naturali per la riunione ivi avvenuta di illustri professori, quali il Mosotti, il Matteucci, il Pilla, il Meneghini, il Cuppari, il Savi ed il Piria.

Il Piria non solo non respingeva i giovani che mostravano desiderio d'istruirsi nel suo laboratorio, ma anche ne andava in cerca nelle varie provincie d'Italia. Sono io uno dei frutti di questa sua caccia di allievi, e debbo al Melloni, incaricato dal Piria di avviare giovani volentierosi al laboratorio di Pisa, di essere ivi andato ed essermi avviato alla chimica piuttosto che ad altro ramo di scienze. Poichè non posso qui sfuggire di far la confessione, che in ciò ben differente dal Piria, io non fui spinto da potente vocazione, ma dall'attrattiva dell'illustre maestro a prescegliere la carriera chimica.

Fu però al Piria negli anni di maggior vigore perenne cagione di ansia e di rammarico il non avere potuto fornire sufficienti mezzi sperimentali agli allievi che raccolse intorno a sè, e il non esser mai riescito a raggiungere pienamente la meta che si era proposta: di fondare cioè una completa scuola pratica ed un attivo e frequentato centro di ricerche.

Lo tentò da prima in Napoli al suo ritorno da Parigi sul finire del 1839.

Questo di lui disegno fu solennemente annunciato all'*Académie des Sciences* nel rapporto intorno alla memoria sulla salicina colle seguenti parole:

« Il lavoro del Piria è uno dei più perfetti di cui la chimica organica si è da lungo tempo arricchita. Ciò fa presagire quanto la Chimica deve sperare dall'opera di questo giovine scienziato, che introdurrà ben tosto a Napoli sua patria il gusto degli studii chimici forti e serii ».

Il Piria di fatto ivi si pose all'opera con ardore.

Non avendo potuto avere una posizione ufficiale, si diede all'insegnamento privato e coi proprii mezzi ordinò alla meglio un laboratorio.

Insieme al Melloni e allo Scacchi incominciò la pubblicazione di un giornale scientifico col titolo di *Antologia di scienze naturali*, nel quale sono inserite alcune sue memoriette di cose analitiche, le esperienze fatte col Melloni sui fumaiuoli, un lavoro sull'acido carbazotico prodotto dalla salicina, ed alcune considerazioni sui derivati nitrici e sulla teoria dei radicali e delle sostituzioni sotto forma di osservazioni all'estratto di una memoria di Mulder sull'acido nitrobenzoico.

Ma dopo due anni di prove, sì egli che Macedonio Melloni, suo amico e consigliere, perdettero ogni speranza di fondare allora in Napoli una scuola di scienze sperimentali, e però il Melloni animato dal vivo interesse che l'opera del giovine chimico riescisse fruttuosa al progresso della scienza in Italia, si adoperò insieme al Matteucci presso il Granduca di Toscana per farlo nominare nella università di Pisa.

Leggo un brano di una lettera del dicembre 1841 di Melloni a Matteucci, inserita nella pregevole Biografia di quest'ultimo scritta da Nicomede Bianchi, perchè abbiate la spiegazione dei veri motivi che spinsero Piria ad abbandonare Napoli.

Il Melloni dopo avere narrato le trattative fatte col Granduca per la nomina del Piria, siegue con queste parole:

« Ho detto al Piria le condizioni della cattedra, che egli accetterebbe con vera gioia, onde sfuggire alle inimicizie ed ai bassi

raggiri, di cui gli sono prodighi i suoi ignorantissimi colleghi napolitani (1) ».

Nominato nell'università di Pisa nel 1842, ivi, oltre il non lieve vantaggio dell'ottima compagnia, ebbe anche quello d'un alloggio annesso al laboratorio, condizione quasi indispensabile per il chimico, che vuolsi totalmente consacrare all'assiduo lavoro sperimentale. Il laboratorio era fornito di un discreto anfiteatro per l'insegnamento orale e di camere sufficienti per il lavoro personale del Professore in ottime condizioni igieniche, in guisa da potervisi fermare senza disagio tutto il giorno, come egli fece per più anni di seguito, attendendo alle proprie ricerche ed alla preparazione di una mirabile, preziosa collezione di prodotti organici.

Non vi era però spazio nè locali adattati per lavoro di allievi e molto meno per una vera scuola pratica, e ci volle tutta la di lui buona volontà per fare esercitare in qualche angolo di quel laboratorio i pochi giovani che accorrevano da diverse provincie d'Italia.

Non avea nè assistenti, nè preparatori; giovani spesso principianti lo aiutavano nella preparazione delle esperienze per le lezioni; tutto il resto faceva da sè colle proprie mani.

Ma più che l'insufficienza dei locali ed il difetto di aiuti provetti, fu la ristrettezza dei mezzi, di cui potè disporre, l'ostacolo maggiore, che gli impedì di fare quanto egli si proponeva per l'istruzione pratica.

Quel laboratorio di chimica sino al 45 non ebbe per dote che lire 706; soltanto sulla fine di quell'anno fu elevata a 200 scudi toscani pari a lire 1176.

Dal 43 al 48 il Piria ottenne per fondi straordinarii la somma totale di 1000 scudi toscani, cioè lire 5888. Dopo il 1849, essendo in Toscana soffiato il vento della reazione, e non avendo voluto mai il Piria piegarsi ad impetrare direttamente dal Principe sussidii neppur per la scienza, il suo laboratorio non ebbe altro che quella ristretta dote annuale di lire 1176.

---

(1) *Carlo Matteucci e l'Italia del suo tempo* — Narrazione di Nicomede Bianchi, p. 82.

Avendo voluto fare, nel 1851, lavorare alcuni allievi, la eccedè nelle spese di lire toscane 780. Gli fu dal Provveditore immediatamente imposto di ripianare lo sbilancio cogli assegni del 52. Non essendo riuscito nel 52 a ripianare tutta l'eccedenza, scrisse in piedi al suo conto questa eloquente dichiarazione, che io voglio leggere testualmente, insieme alla risposta del Provveditore. come stanno scritte nel libro contabile di quel laboratorio:

« L'eccedenza dell' esito, sull' introito in L. 780.98 verificatasi nel rendiconto dell'anno 1851 non poteva essere pareggiata nel corso di un solo anno, che a scapito dell'insegnamento. Il sottoscritto per conseguenza, onde non essere obbligato a chiudere il Gabinetto ai giovani, che vengono ad istruirsi nelle operazioni della chimica, prima della metà dell'anno scolastico, ha preferito di limitarsi per quest'anno ad una riduzione parziale, riserbandosi di pareggiare la somma da lui anticipata di L. 580,12 cogli assegni del 1853.

R. Piria

E sotto sta scritto quanto segue:

« Visti i conti e le ricevute comprobanti le suddette partite.
« Si approvano — avvertendo che lo sbilancio del 1852 — dovrà essere *impreteribilmente* ripianato nell'anno corrente ».

Il Provveditore
F. Puccioni.

E nell'anno successivo il Puccioni appose sotto il conto la medesima severa ingiunzione: *di non fare ulteriori disavanzi* (sono sue precise parole) *limitando le spese dentro il confine dell'annua dote*; la dote di 1176 lire.

Cotesto fatto non fu isolato. Il governo toscano, il quale aveva voluto raccogliere nell'Università pisana gli scienziati italiani di più alta fama ad ornamento ed a decoro di quell'Ateneo, dopo il 1849, non so se inconscio, quasi per istinto o a disegno, rifuggì dal dare loro i mezzi di farsi centri di discepoli numerosi; poichè sapeva per prova che quegli illustri uomini non disgiungevano

l'amore della scienza da quello della grande patria italiana, che trasfondevano ai loro allievi.

Chi considera bene le cifre che ho rammentato non si meraviglierà se gli allievi del laboratorio di Pisa non poterono ivi fare numerosi lavori, nonostante che fosse stato acceso in loro vivissimo il desiderio delle ricerche e non mancassero di programmi, di consigli e di direzione. Cesare Bertagnini, che pubblicò così belle cose nei pochi anni di vita che ebbe, dovette compire tutte le sue esperienze a proprie spese in un laboratorietto, che avea nella sua campagna a Montignoso. Altri allievi poterono fare qualche lavoruccio sopra materie a buon mercato. Lo stesso professore Piria dovette rinunziare a molti de' suoi disegni d'importanti ricerche e per alcune di quelle compite dovette sostenere del suo parte delle spese.

L'istruzione pratica degli allievi poi consisteva sopratutto nel prender parte alla preparazione delle esperienze dimostrative delle lezioni (il che invero ci educava a grande diligenza, dovendo soddisfare le esigenze del Piria), nell'essere il giorno spettatori e rare volte coadiutori del lavoro, che egli faceva colle proprie mani, con quella precisione che il Dumas ha così ben descritto, e nel conversare poi la sera sulla condotta e sui risultati delle esperienze che avevamo in silenzio seguìto.

Non poteva però ivi esser fatto un ordinato corso di esercizi pratici neppure ad una classe ristretta di studenti.

Coteste angustie giornaliere e le condizioni politiche della Toscana spinsero il Piria alla decisione di lasciare quel laboratorio di Pisa a cui pur lo legavano tante care memorie scientifiche ed una preziosa collezione, frutto di lavori assidui e penosi.

Nominato alla cattedra di questa Università dal ministro Lanza, egli venne in Torino nel gennaio del 1856 con vasti disegni e grandi speranze.

Coll'attività di un giovane e coll'ardore di un calabrese, si pose tosto all'opera per ottenere l'assegno di fondi a fine di provvedere al laboratorio.

Non mancarono però gli ostacoli.

Toccò a lui di affrontare il primo la non lieve difficoltà di far penetrare nei pubblici amministratori un adeguato concetto dei

bisogni dei laboratorii moderni, e di compire questa missione nel momento poco propizio in cui il governo piemontese doveva rivolgere tutti i suoi mezzi a preparare le armi per l'alta impresa cui mirava.

Il ministro Lanza era combattuto tra le due opposte e nobilissime sue tendenze, cioè da un lato da quella di cooperare con severe economie nel suo dicastero al compimento dei disegni nazionali, e dall'altro dal desiderio, che era in lui parimenti vivissimo di promuovere il progresso degli studii e soddisfare le giuste richieste dei loro cultori.

Il Piria dovè ridurre a confini più modesti i suoi disegni, limitandosi a chiedere ciò che credeva probabile ottenere in quelle circostanze. Non potè perciò neppur pensare di proporre il trasferimento del laboratorio in luogo migliore.

Si rassegnò a non avere in Torino i comodi per i proprii studii sperimentali che avea avuto a Pisa; cioè la vicinanza dell'alloggio e la salubrità di quella parte almeno di laboratorio destinata al suo lavoro personale; avendo giudicato sufficiente compenso a tali suoi disagi, l'avere ottenuto un fondo straordinario per prima provvista di strumenti e di altro materiale scientifico, di cui tanta penuria avea sofferto a Pisa, una dote annuale assai superiore a quella che ivi ebbe, ed infine l'aggiunta di un locale, il solo che potè trovarsi attiguo, da essere destinato agli esercizii ed al lavoro degli studenti.

Le difficoltà di ogni genere che si ebbero nel ristauro del vecchio locale e nell'adattamento del nuovo, impedirono di raggiungere non solo il suo ideale, ma anche le sue più discrete aspirazioni. Nonostante ciò, impaziente di aprire il laboratorio agli studenti; tutto accettò e in quelle camere tali quali poterono essere ridotte volle da sè incominciare l'insegnamento pratico.

Raggiunse almeno lo scopo da lui tanto vagheggiato di dare il primo esempio nelle Università italiane di una ordinata e regolare scuola pratica di analisi chimica aperta a tutti gli scolari con date regole, e di educarvi alla precisione ed al rigore nell'uso dei metodi un numero di allievi che conservarono tutti quell'ottimo avviamento.

Si proponeva trarre da quel vivaio i migliori di loro per guidarli a studii sperimentali più elevati.

Con tale intento avea rivolto le sue cure ad ordinare le sale di lavoro nel miglior modo che fosse consentito dalla loro angustia e non buona condizione igienica, a preparare una collezione dei principali prodotti organici, e provvedere tutto quanto occorreva per dar modo a più giovani di intraprendervi e condurvi serie ricerche chimiche.

Alcune ne avea fatte già tentare ai primi allievi che egli ebbe a Torino; dei preparativi incominciò per ripigliare suoi lavori sospesi nel trasferimento, principalmente, se ben ricordo, sulle materie albuminoidi e sulla materia colorante del sangue, argomenti da lui vagheggiati e tentati da più anni.

Venne il 1860.

Liberale ed italiano ardente come nel 1848 avea sospeso importanti lavori in corso per accorrere nei campi di Lombardia cogli studenti toscani; così nel 1860 corse a Napoli per cooperare anch'egli al compimento dell'unità italiana che aveva sempre amato con profonda fede.

Divenuto segretario della luogotenenza in Napoli e Ministro della pubblica istruzione, si pose con ardore a quell'ufficio, si affrettò a compilare un progetto di riforma per lo insegnamento superiore che fece discutere ed approvare da quel consiglio di pubblica istruzione.

Tutti gli onesti cultori di scienze di Napoli, i quali serbano memoria di quel progetto, lamentano che non sia stato applicato.

Tornato a Torino incominciò quella lotta straziante tra il suo desiderio, che per gli ostacoli si faceva più vivo e più pungente, di compire l'impresa incominciata, e le condizioni della sua salute che non gli permettevano di attendere ad assidui lavori penosi.

Dopo aver cercato inutilmente un miglioramento alla mitezza del clima di Napoli, tornava e cessava di vivere a Torino, lasciando all'Italia l'eredità:

1° di un nome glorioso per l'efficace azione esercitata sul progresso della chimica organica coi suoi lavori originali;

2° dell'abitudine della mente a concetti scientifici, chiari e precisi ed alla rigorosa logica induttiva, abitudine infusa alle varie classi di studenti che in un ventennio si successero ai suoi corsi;

3° dell'impulso e della corretta e severa educazione sperimentale che diede agli allievi che ebbero la fortuna di frequentare i suoi laboratori; educazione trasmessa ai professori che oggi occupano la più gran parte delle cattedre delle nostre Università, e la quale costituisce la divisa della scuola *chimica italiana*.

Lasciò infine in noi il convincimento ed il rammarico che l'Italia non abbia raccolto dall'opera sua tutto il frutto che avrebbe potuto ritrarne.

Signori,

Quell'angelo di bontà che gli fu compagna nella vita e che serba religioso culto della di lui memoria, visitando giorni fa l'Istituto chimico di Roma proruppe commossa in questa esclamazione: *come sarebbe stato contento il povero Raffaele se avesse potuto vedere che almeno qui si possono far lavorare in chimica giovani a loro bell'agio in luoghi salubri ed ameni!*

Queste parole della vedova hanno ravvivato in me, come ravviveranno in Voi tutti il desiderio, che si ottenga per Torino altrettanto, qui dove l'indole degli studenti è tanto atta ai serii studii sperimentali.

Si compirà così l'opera iniziata dal Piria.

Questo, io stimo, sarà per la di lui memoria il più eloquente monumento.

Questa Necrologia, tradotta nel 1895 in lingua tedesca dal Prof. Arturo Miolati, allora assistente del Prof. Cannizzaro, venne stampata come monografia dalla Libreria E. Speidel di Zurigo. — (D. M.).

RAFFAELE PIRIA

NOTIZIE SULLA VITA E SULLE OPERE DI PIRIA
LETTE DA ALFONSO COSSA
ALLA REALE ACCADEMIA DELLE SCIENZE DI TORINO
IL 25 GIUGNO 1882

Notizie sulla vita e sulle opere di Raffaele Piria.

Di Raffaele Piria, uno dei chimici più illustri del suo tempo, e che giustamente per universale consenso è considerato come l'instauratore della chimica moderna in Italia, l'Accademia delle Scienze di Torino, che pur fino dall'anno 1845 lo aveva annoverato tra i suoi soci corrispondenti, anche dopo parecchi anni dalla sua morte non aveva accolto ne' suoi Atti alcuno scritto che ne ricordasse la vita ed i meriti scientifici. Per riparare a questa dimenticanza, che fu giustamente lamentata in parecchie occasioni, la Classe di Scienze Fisiche e Matematiche, nella tornata del 25 marzo 1877 mi commise l'incarico di scrivere l'elogio dell'illustre Scienziato italiano. Le difficoltà per me gravissime di questo incarico e le moltissime e svariate occupazioni a cui dovetti continuamente attendere in questi ultimi anni, m'impedirono di compiere prima d'ora lo studio intrapreso sulle opere del Piria.

In un discorso biografico, specialmente poi quando è dettato per essere letto ad una Accademia, si desidera, anzi qualche volta si pretende, il lenocinio della forma, e le parole stesse: *elogio storico* sembrano implicare il concetto di un lavoro letterario. La letteratura accademica possiede invero insigni modelli di elogi di scienziati; ma in me scarso di coltura letteraria sarebbe stato folle ardimento solo il concepire l'idea di tentarne l'imitazione. Pertanto, egregi Colleghi, vi prego di limitare le vostre critiche benevole alla sostanza delle cose accennate in questo mio lavoro e non alla forma colla quale esse sono espresse. Vi assicuro però che la vostra indulgenza nella quale mi avete già più volte insegnato a

confidare, non mi ha punto dispensato dal mettere in atto ogni sforzo per me possibile onde riuscire almeno un espositore fedele ed ordinato.

Raffaele Piria nacque in Scilla di Calabria il 20 agosto 1813 da Luigi Piria e da Angela Tortiglione. Della sua prima educazione ebbe cura uno zio, il quale coll'intenzione di farne un medico lo collocò nel Novembre 1829 nel Collegio Medico-Chirurgico di Napoli. Il Piria più per gratitudine verso lo zio che per propria inclinazione seguì regolarmente tutti i corsi di quell'Istituto, ma dedicandosi con preferenza allo studio delle Scienze fisiche e naturali, si manifestò ben presto in lui una speciale inclinazione per la Chimica, che egli doveva poi illustrare in un modo molto eminente.

In quel tempo insegnava chimica nel Collegio Medico di Napoli Francesco Lancellotti che era contemporaneamente professore di chimica farmaceutica all'Università; ma il giovane Piria fece nello studio di questa scienza tali progressi, che i compagni suoi preferivano impararla da lui che dalle lezioni del Professore. Nel 1834 ottenne la laurea in Medicina e due anni dopo, fermo nel proposito di dedicarsi esclusivamente alla chimica, si recò a Parigi dove ebbe la fortuna di essere accolto nel laboratorio di Dumas già fin da quell'epoca giustamente celebrato per classici lavori in chimica organica. Il Piria conobbe in quel laboratorio il Matteucci col quale fu poi sempre legato da vincoli della più intima amicizia, ed ebbe tra gli altri colleghi lo Stas, di poi professore all'Università di Bruxelles e che si rese ben presto illustre e benemerito della scienza colle sue classiche ricerche sulle leggi delle proporzioni chimiche, sui pesi atomici e sui loro reciproci rapporti.

Nei tre anni passati a Parigi fu tale il profitto che il Piria seppe ricavare dagli insegnamenti del suo illustre maestro che questi volle associarlo ad un suo lavoro di lunga lena *sulla costituzione dei tartrati,* il quale fu poi pubblicato nel luglio dell'anno 1842, col titolo: *Cinquième Mémoire sur les types chimiques* (1).

---

(1) *Ann. de Chimie et de Physique,* Vol. V (3e série), pag. 353-394. La cagione del ritardo frapposto alla pubblicazione di questo lavoro di Dumas e Piria è spiegata nella seguente nota dello stesso Dumas: « *La rédaction*

Fu nel laboratorio di Dumas che Piria intraprese per propria iniziativa quella lunga serie di memorabili ricerche sulla costituzione chimica della salicina che da sole avrebbero bastato a collocarne l'Autore tra i più valenti chimici del suo tempo. Nè mi vorrà tacciare di esagerazione chi rifletterà alle grandissime difficoltà che presentava a quei tempi lo studio della salicina, ed alla somma importanza dei primi risultati ottenuti. Dumas, incaricato dall'Accademia delle Scienze di Parigi di riferire intorno ai primi studî eseguiti dal Piria sulla salicina, nella seduta del 1° Aprile 1839, terminava il suo rapporto con queste parole: « *Piria ha dato prova* « *d'una penetrazione rara, d'una sicurezza di giudizio poco comune.* « *Le reazioni che egli osservava furono bene analizzate ed i corpi* « *ottenuti furono studiati con metodi esatti ed opportuni. Il lavoro* « *del Piria è uno dei più perfetti di cui la Scienza siasi da lungo* « *tempo arricchita, e fa presagire tutto ciò che la Chimica deve* « *sperare da questo giovine scienziato che sta per riportare nella* « *sua patria il gusto degli studi serii e forti* ».

Ritornato a Napoli verso la fine del 1839 il Piria aperse in via Costantinopoli un corso privato di chimica, osteggiato dagli insegnanti officiali, ma frequentato da coloro che più che al conseguimento di un semplice grado accademico miravano ad acquistare esatte cognizioni nella chimica. Insieme col nestore degli attuali mineralisti italiani, il professore Arcangelo Scacchi, iniziò poi la pubblicazione di un periodico scientifico col titolo: *Antologia di Scienze naturali.* Nell'unico volume pubblicato (Napoli, 1841) di questa Antologia si trovano del Piria i lavori seguenti:

Ricerche sui fumaiuoli dei dintorni di Napoli, eseguite dietro suggerimento di Macedonio Melloni.

Osservazioni a proposito di una memoria di G. J. Mulder sull'acido nitrobenzoico (1).

« *de ce Mémoire remonte à plus de trois années; l'absence de* M. Piria *m'avait* « *engagé à en retarder la publication, jusqu'à ce que nous eussions accompli* « *les expériences qui nous restaient à faire. Ne prévoyant pas l'époque à* « *laquelle nous pourrons les reprendre, je publie nostre travail tel que nous* « *l'avions rédigé* ».

(1) In queste osservazioni alla Memoria del Mulder sull'acido nitrobenzoico (*Journ. fur prakt. Chemie,* Vol. XIX), Piria espone alcune sue idee

Esame critico dei mezzi usati in farmacia per scoprire la presenza del sublimato nel mercurio dolce.

Cenni sulla fabbricazione delle candele stearìche.

Accogliendo una proposta di Dumas, l'Accademia delle Scienze di Parigi aveva stabilito di far eseguire dietro un piano uniforme l'analisi dell'aria atmosferica in diverse circostanze di tempo e di luogo. Con una lettera in data 30 Aprile 1841 Arago a nome dell'Accademia incaricò il Piria dell'esecuzione di queste ricerche in Napoli. Nelle carte lasciate dal Piria e che mi furono gentilmente comunicate da suo cognato, l'illustre generale Enrico Cosenz, ho trovato un'istruzione manoscritta indirizzata da Dumas al chimico Calabrese sulle modalità da seguirsi nell'analisi dell'aria; ma per quanta diligenza io abbia usato non ho potuto scoprire alcun indizio che queste ricerche sieno state realmente eseguite. Molto probabilmente la causa che impedì l'esecuzione dell'analisi dell'aria in Napoli fu quella stessa della sospensione della stampa della *Antologia di Scienze naturali,* cioè il passaggio del Piria da Napoli a Pisa nel principio del 1842, dove per i suggerimenti di Amici e Matteucci fu chiamato dal Governo Granducale a sostituire il Branchi nella cattedra di chimica in quella Università.

Fu nei quattordici anni passati a Pisa che il Piria compì la massima parte delle sue importanti ricerche di chimica organica; la sua grande attività scientifica fu in questo periodo di tempo appena interrotta per alcuni mesi nel 1848 quando insieme coi colleghi Pilla, Mossotti e Montanelli condusse il battaglione degli studenti toscani nei campi di Montanara e Curtatone a combattere la prima guerra per l'indipendenza italiana. Dopo l'esito in-

---

teoriche sulla costituzione degli acidi ossigenati dell'azoto; mette in rilievo la grande stabilità dell'ipoazotide, che egli considera come un residuo dell'acido nitrico suscettibile di sostituire, a guisa di un radicale composto, l'idrogeno nelle molecole delle sostanze organiche. Inoltre mette in evidenza l'analogia dell'acido nitrobenzoico coll'acido indigotico (nitrosalicico), che egli accenna d'aver ottenuto non più dall'indaco, ma dall'acido salicilico trattato con acido nitrico diluito.

felice di quella guerra visse ritirato nel suo laboratorio occupandosi assiduamente dell'insegnamento, de' suoi studî prediletti e della redazione del periodico scientifico « *Il nuovo Cimento* », da lui fondato insieme col Matteucci.

Allorchè verso la fine del 1855 rimase vacante la cattedra di chimica presso l'Università di Torino, accettò l'invito fattogli di venire tra noi fidente nei nuovi destini a cui era chiamato il Piemonte; e fu merito non piccolo tanto di chi faceva l'offerta quanto di chi l'accettava. L'Italia attraversava allora una crisi che avrebbe potuto riuscirle funesta col ritardarne l'unificazione; non mancavano persone anche di grande ingegno e di meriti incontestabili, le quali o scoraggite per gli insuccessi precedenti, o ingiustamente sospettose che il Piemonte potesse avere una soverchia preponderanza sulle altre regioni italiane, accarezzavano la mala utopia di una federazione dei piccoli Stati d'Italia governati costituzionalmente da principi stranieri.

Appena a Torino le prime cure del Piria furono rivolte all'insegnamento ed al riordinamento del laboratorio chimico dell'Università, per il quale gli furono concessi mezzi scarsissimi ad onta delle ripetute domande da lui fatte. Questo laboratorio dopo un quarto di secolo è rimasto tale quale fu lasciato dal Piria, senza nessuno di quegli indispensabili miglioramenti che sono richiesti dai continui progressi della scienza sperimentale. A mio parere si offende la memoria del grande Scienziato italiano, che fu sempre seguace appassionato d'ogni progresso, col sostenere che un laboratorio tale e quale fu ordinato da un chimico illustre come il Piria debba essere trovato indefinitamente buono dai suoi successori. Si obbietta che il merito si palesa nel fare molto con pochi mezzi; che un chimico deve sapere segare con una lima e limare con una sega. Sta bene, ma non si potrà negare che un Istituto nel quale si vuole che gli allievi vengano istruiti nel miglior modo possibile, è necessario che il Professore abbia i mezzi per mostrare loro che per segare si usa la sega, e per limare la lima. — Date al fisico anche il più ingegnoso i pochi mezzi coi quali il Volta faceva quegli studî sperimentali che lo condussero alla scoperta della pila, e domandategli se con questi egli saprà istruire in modo

efficace una accolta di giovani sull'uso degli apparecchi che sono l'effetto e la causa di continue scoperte nell'elettrodinamica.

Le vicende politiche del 1859 e degli anni seguenti distrassero il Piria dall'attendere assiduamente alle lezioni ed ai lavori di laboratorio. Possiamo, anzi dobbiamo lamentare che egli non abbia potuto continuare a Torino quella serie di ricerche in cui aveva già raccolto una gloriosa messe; ma non abbiamo diritto di censurarlo. Uno scienziato per quanto esso sia eminente non può restare indifferente spettatore delle vicende che agitano i destini della patria, al cui bene si deve sacrificare anche la tranquillità degli studî.

Eccitato da Cavour, il Piria si recò nel 1860 in Napoli, dove durante la luogotenenza del Farini fu consigliere prima e poi Ministro dell'Istruzione pubblica. Ritornato nel 1862 a Torino, spossato dalle fatiche e da una antica affezione al fegato riprese il corso delle sue lezioni all'Università, ma non trovò più l'antica lena per dedicarsi ai lavori di laboratorio. — Sperando di migliorare le sue condizioni di salute nel clima meridionale, domandò di essere traslocato all'Università di Napoli, e stava già per abbandonare Torino quando nel principio dell'estate del 1865 ridestossi il male che pareva sopito. Invano il prof. Moleschott eccitavalo ripetutamente a tentare senza indugio la cura delle acque di Vichy: volendo egli adempiere l'obbligo contratto con un editore di por termine alla stampa del suo *Corso di lezioni di chimica organica* differì la sua partenza. Questa dilazione fu fatale; nello stesso giorno in cui terminava la correzione delle prove di stampa fu colpito da grave malore. Dopo cinque giorni di agonia spirò alle ore 8 antimeridiane del giorno 18 luglio 1865 circondato dalle cure assidue di Luigia Cosenz, angelo di bontà che gli fu compagna amorosissima per 25 anni e da quelle del cognato Generale Cosenz e dei professori De Filippi, Matteucci, Moleschott e Giovanni Rossi.

Il Piria privato del conforto di avere figliuoli, fu sempre d'indole melanconica, non seppe trovare nelle pure gioie della scienza tutta quella felicità a cui anelava. Fu di una onestà a tutta prova, aborrente da ogni polemica; non dimostrò giammai gelosia dell'altrui sapere, infervorava i giovani allo studio ed ebbe per i mi-

gliori suoi allievi affetto e cure di padre. Modestissimo, non sollecitò ma meritò ed ebbe sommi onori (¹).

La notizia della morte prematura del Piria fu ovunque considerata come un lutto per la scienza e una perdita irreparabile per l'Italia. All'Istituto di Francia, quantunque il Piria non ancora vi appartenesse, Dumas facendosi l'eco dei chimici francesi ne annunciò la morte con commoventi ed efficaci parole di elogio (²).

Il desiderio tanto tempo nutrito di vedere ricordate nell'Università di Torino le virtù e le sembianze dell'illustre Chimico sta

---

(¹) Raffaele Piria appartenne all'Accademia delle Scienze di Napoli, di Torino (socio corrispondente: 7 Dicembre 1845; socio ordinario: 14 Giugno 1857), dei Nuovi Lincei (1 Gennaio 1850), di Bologna (4 Giugno 1851), alla Società italiana delle Scienze, detta dei XL (20 Maggio 1852), agli Istituti di Scienze, lettere ed arti di Milano e Venezia. — Con Decreto reale del 20 Novembre 1859 fu fregiato dell'Ordine di Savoia per merito civile, e nominato Senatore del Regno con Decreto del 15 Maggio 1862.

(²) *Compt. Rend. de l'Acad. des Sciences*, T. LXI, pag. 233, e *Bull. de la Soc. chim. de Paris*, T. IV, pag. 182.

Gli articoli necrologici e biografici pubblicati intorno a R. Piria, oltre alla accennata Commemorazione di Dumas, per quanto è a mia conoscenza, sono i seguenti:

R. Piria. — Commemorazione scritta da C. Matteucci, *Gazzetta Ufficiale del Regno d'Italia*, Firenze, 21 Luglio 1865.

R. Piria. — Commemorazione scritta dal Prof. Michele Lessona nel giornale *L'Opinione* del 2 Agosto 1865.

R. Piria. — Commemorazione anonima nel giornale l'*Italia*, Napoli 24 Luglio 1865.

Cenni necrologici su R. Piria del professore M. Peyrone, Torino, 1865, Tipografia Foa.

Necrologia di R. Piria, scritta dal professore S. De Luca, pubblicata nel l'*Incoraggiamento*, Giornale di chimica e di scienze affini, Anno I, fascicolo VIII, pag. 241, Napoli, 1865.

Piria (Raffaele). — Articolo bibliografico senza indicazione di autore, inserito nella *Nuova Enciclopedia popolare italiana*, quinta edizione, supplemento, vol. II, pag. 624-628, Torino, 1865-67.

Della vita e delle opere di R. Piria. — Discorso letto dal professore Nicola Abate nel Liceo di Avellino il 17 Marzo 1870, Avellino 1870.

ora per compiersi [1]; ma meglio che alla scolpita immagine la memoria del Piria è affidata alle sue opere, monumenti insigni del suo grande ingegno dei quali si può ripetere col poeta di Solmona:

. . . . . Nec Jovis ira, nec ignis,
Nec poterit ferrum, nec edax abolere vetustas.

Gli studi chimici in Italia dal principio del secolo fino all'epoca di Piria.

A formarsi un giusto concetto dei meriti scientifici del Piria gioverà certamente il ricordare quale fosse a' suoi tempi la condizione degli studî chimici in Italia. Questo sguardo retrospettivo proverà inoltre che attribuendo, come feci nel principio di queste notizie. al Piria il titolo di ristauratore della chimica in Italia non ho punto abusato di una di quelle facili esagerazioni colle quali spesso si adornano gli elogi accademici.

Chi senza idee preconcette si fa ad esaminare come abbia proceduto lo sviluppo della chimica tra noi dall'ultimo quarto del se-

---

[1] Nel marzo del 1883 verrà inaugurato nell'atrio dell'Università di Torino il busto di R. PIRIA, opera dello scultore Giuseppe DE BARBIERI e per il quale l'egregio prof. Enrico D'OVIDIO Rettore dell'Università ha dettato questa iscrizione eloquente nella sua semplicità:

A
RAFFAELE PIRIA
SOMMO CHIMICO ARDENTE PATRIOTA
PROFESSORE NELLE UNIVERSITÀ DI PISA DI TORINO
CAPITANO DEGLI STUDENTI A CURTATONE A MONTANARA
MINISTRO DELL'ISTRUZIONE IN NAPOLI
DOPO IL PLEBISCITO
COLLEGHI DISCEPOLI
RACCOLTE DA OGNI PARTE D'ITALIA LE OFFERTE
XVII ANNI DOPO LA SUA MORTE
P P
NATO A SCILLA XX AGOSTO MDCCCXIII
MORTO A TORINO XVIII LUGLIO MDCCCLXV

colo scorso sino ai nostri giorni, trova che in Italia al notevole risveglio suscitato dalle scoperte di Scheele, Lavoisier e Priestley tenne dietro un lungo periodo di decadenza, e che i primi albori di un nuovo risorgimento coincidono appunto coll'epoca nella quale il Piria entrò professore nell'Università di Pisa.

L'insigne letterato e poligrafo Giacinto Carena, già segretario di questa nostra Accademia, nei cenni biografici da lui scritti intorno al professore Giovanni Antonio Giobert, dopo aver accennato alla lotta che si agitava in Francia verso la fine del secolo scorso tra i difensori della teoria di Stahl sul flogisto, ed i seguaci delle nuove idee del Lavoisier, esce in queste parole: « *L'Italia aspettava in silenzio il termine della gran contesa con non altra ansietà che con quella di gente tranquilla che pur desidera di essere tosto o tardi informata dello scioglimento di una gran lite lontana* (1) »; ed attribuisce poi al Giobert il merito di avere per il primo scosso i chimici italiani da uno stato d'indifferenza che egli copre pietosamente col velo di una muta e tranquilla aspettazione. Ma per onor nostro ciò è inesatto; il Giobert nell'anno 1791 vinse il premio proposto dall'Accademia delle Scienze e Belle Lettere di Mantova per la trattazione del tema seguente: *Verificare coi più accurati mezzi chimici se l'acqua sia un corpo composto di diverse arie come in oggi pensano alcuni moderni fisico-chimici, oppure sia un vero elemento semplice come si è universalmente creduto per lo passato.* — Ora il fatto che un'Accademia d'una piccola città lombarda ha scelto come argomento di studio meritevole di premio una delle questioni allora più dibattute tra i chimici, basterebbe da solo a provare che in quel tempo eravamo ancor lontani da quello stato di decadimento rispetto agli studî chimici, che pur troppo più tardi si ebbe ragione di lamentare. Prima del Giobert e contemporaneamente a lui furono in Italia altri chimici valenti per la loro epoca, che si occuparono attivamente pro e contro il nuovo indirizzo della *chimica pneumatica*.

In Torino fino dall'epoca in cui fu istituita da Lagrange, Saluzzo e Cigna quella *Società privata* che preluse alla fondazione

---

(1) *Memorie della R. Accademia delle Scienze di Torino*, Ser. Iª, Volume XXXVIII, pag. VIII. Torino 1835.

della nostra Accademia, si ebbero valenti cultori della scienza chimica. Il primo volume degli Atti di quella Società pubblicato nel 1759 col titolo *Miscellanea Philosophico-Mathematica Societatis privatae Taurinensis*, si apre appunto con una Memoria di Angelo Saluzzo sulla natura dei gaz che si sviluppano nella combustione della polvere. Il Saluzzo e Carlo Lodovico Morozzo furono sostenitori tenaci delle teorie di Stahl contro le idee nuove che andavano sempre più guadagnando terreno, ma pur contribuirono al progresso della scienza con importanti lavori che furono lodati dallo stesso Lavoisier. Erano pur chimici riputati a quei tempi il Gioannetti ed il dottor Bonvicino che prima di Giobert adottò ed introdusse in Piemonte la nuova nomenclatura francese. La chimica metallurgica e mineralogica ebbe valenti cultori nel conte Nicolis di Robilant gran mastro dell'artiglieria e nel cavaliere Napione.

Ad onta che nel Piemonte fiorissero i chimici che ora ho nominato, l'Università di Torino fu tra le ultime in Italia ad avere un insegnamento speciale per la chimica, che fu istituito appena nel 1800 ed affidato al Giobert. — A dir vero circa vent'anni prima il re Vittorio Amedeo III era disposto ad accettare il consiglio di fondare nell'Università una cattedra di chimica per il Gioannetti, ma ne fu poi dissuaso da un personaggio influentissimo che non si peritò di assicurare il Sovrano che la chimica *è una scienza presuntuosa nel suo scopo e pericolosa nelle sue operazioni*. Il Re pur volendo dare agio al Gioannetti di continuare la sue ricerche, lo nominò Direttore della manifattura reale della porcellana in Vinovo.

Nell'Università di Pavia sulla cattedra di chimica fondatavi nel 1770, al Borsieri ed allo Scopoli succedette verso l'anno 1796 Luigi Valentino Brugnatelli, che fu incontestabilmente il chimico italiano più valente de' suoi tempi. Dotato di molto ingegno e di una attività prodigiosa arricchì la scienza di molte scoperte relative specialmente alla composizione immediata di sostanze organiche naturali; studiando gli effetti chimici dell'elettromotore voltaico gettò le prime basi dell'elettrodoratura e della galvanoplastica. I suoi *Elementi di chimica*, che ebbero in quindici anni quattro edizioni, furono il primo trattato originale di questa scienza pubblicato in Italia nel senso delle nuove teorie. Contribuì

moltissimo alla diffusione dei progressi delle scienze fisiche nel nostro paese colla pubblicazione di opere periodiche, tra le quali cito specialmente gli Annali di Chimica, di cui si pubblicarono ventidue volumi tra il 1790 e il 1805, perchè furono la prima opera periodica dedicata esclusivamente alla chimica pubblicata in Italia.

Nello studio di Padova le prime traccie dell'insegnamento della chimica rimontano al 1749, nel quale anno Bartolomeo Lavagnoli *Medicinae theoreticae Professor secundus* fu incaricato di dare ogni domenica lezioni di chimica teorica agli studenti di medicina. Una cattedra speciale di chimica teorica e sperimentale fu creata nel 1760 ed affidata al conte Marco Carburi, il quale appena nominato ebbe incarico dal Senato veneto di fare un lungo viaggio nel nord d'Europa, per visitare le miniere ed i principali stabilimenti metallurgici. Ritornato nel 1767 diresse la costruzione del laboratorio e tenne la cattedra fino al 1808 pubblicando in questo periodo di tempo lavori lodati di chimica metallurgica.

Nell'Università di Pisa l'insegnamento della chimica fu inaugurato nel 1757 da Antonio Nicolao Branchi che tenne quella cattedra per 53 anni. Gli successe nel 1810 il figlio Giuseppe che vi rimase fino al 1841 epoca della sua morte. Il nome dei Branchi però più che per gli scarsi loro lavori è raccomandato alla posterità dal nome di *Branchite* imposto ad un minerale della Toscana studiato da Savi e Piria.

Dei chimici romani dei primi anni di questo secolo credo che meriti di essere ricordato appena il Morichini a cui devesi la scoperta dell'esistenza del fluoro nelle ossa. Nell'Università di Napoli l'insegnamento officiale della chimica non ebbe titolari meritevoli di essere ricordati, e vi suppliva in gran parte l'insegnamento privato, nel quale si distinsero Cassola, Guarini e Sementini. La prima cattedra di chimica nell'Università di Palermo fu tenuta dal Meli, nel quale tutti giustamente celebrano ancora il grande valore poetico, e con eguale giustizia non riconoscono alcun merito come chimico.

Quando nel 1800 L. V. Brugnatelli accompagnò il Volta a Parigi, in una solenne adunanza dell'Accademia delle Scienze, il Primo Console, dopo avere tributato il meritato encomio al Volta,

rivoltosi al Brugnatelli ed udito come egli professasse chimica nell'Università di Pavia gli disse: *En Italie on n'est pas si fort en chimie qu'on l'est en physique;* parole certamente non troppo cortesi ma che esprimevano la verità; ed esse divengono ancora più appropriate se si applicano ai chimici italiani immediatamente posteriori all'epoca di Volta e Brugnatelli. — Amedeo Avogadro nel 1812 inizia le sue ricerche sulla costituzione dei gaz, che dovevano più tardi essere la base su cui si appoggia la teoria atomistica oggi universalmente accettata dai chimici; Macedonio Melloni approfittando delle modificazioni introdotte dal Nobili alla pila termo elettrica, crea un nuovo ramo della termologia; Belli e Marianini s'illustrano con ricerche di elettrologia; il Mossotti con lavori di fisica matematica. Ora i chimici di buona fede devono non solo confessare che prima dell'epoca in cui sono apparsi i primi lavori del Piria non abbiamo avuto in Italia alcun chimico i di cui meriti scientifici si possono equiparare a quelli dei fisici che ho nominato, ma dovranno eziandio riconoscere che nell'insegnamento chimico dato nella nostra Università non si ripercuoteva nemmeno fiocamente l'eco dei progressi che la scienza chimica doveva a Thénard, Gay-Lussac, Dumas, Berzelius, Liebig e Wöhler. — Nell'Università di Bologna il professore Salvigni pubblicava il testo delle sue lezioni nel quale trovavansi delle ricette per fare i sorbetti e per avere buon brodo in tutti i giorni dell'anno [1]. Nelle Università di Pavia e di Padova, dopo il Brugnatelli, il Carburi ed il Melandri, fino verso il 1859 l'insegnamento della chimica era caduto in così bassa condizione che sarebbe assai difficile l'immaginarne una peggiore. Ad allievi che non dovevano, che non potevano entrare in laboratorio per attendervi a studî pratici, un professore in toga discorreva per parecchi giorni delle svariate forme e dimensioni dei crogiuoli, delle capsule, delle storte ed occupava tutta la durata di una lezione ad insegnare il difficile meccanismo dello staccio. Le dimostrazioni sperimentali, molte ma non buone, assumevano spesso un carattere teatrale ed erano in gran parte affidate ad un serraglio di microvertebrati che avevano l'incarico di dimostrare che l'acido prussico è un veleno, che l'acido carbonico, l'os-

---

[1] Arago, *Eloge historique de Gay-Lussac.*

sido di carbonio sono irrespirabili, mentre l'ossigeno esalta le funzioni respiratorie. Nè mancava pure qualche solenne occasione nella quale il professore riverente annunziava che il gaz idrogeno avrà l'onore di svilupparsi avanti qualche Altezza imperiale e reale. — A chi giustamente lamentava la pertinacia nell'insegnare con metodi antiquati teorie già abbandonate perchè riconosciute erronee, si rispondeva essere meglio il persistere in un vecchio inganno che correre rischio di cadere in novello errore, quasicchè sia dell'errore come del vino che invecchiando acquista pregio.

Fu una gran ventura per noi che in mezzo a tale miseria in cui versava l'insegnamento ufficiale della chimica, verso il 1843 una società privata sorretta da quel generoso uomo che fu Enrico Mylius fondasse in Milano una scuola teorica e pratica di chimica applicata alle arti, affidandola all'ingegno ed al cuore di Antonio Kramer, per il quale è ancor viva la riconoscenza in Lombardia per il valido aiuto dato allo sviluppo di molte industrie. Fu dalla scuola di Kramer e non dalle patrie Università che uscirono alcuni degli attuali professori, tra i quali mi piace di ricordare il professore Tullio Brugnatelli, perchè rappresenta a Pavia la terza generazione di una famiglia dedicata all'insegnamento.

Nel turno di tempo di cui discorro le condizioni dell'insegnamento chimico nel Piemonte erano certamente migliori che a Pavia ed a Padova, ma non erano buone. Al Giobert era succeduto Vittorio Michelotti ed a questi il Cantù, che lasciarono negli Atti della nostra Accademia alcuni lavori, nessuno dei quali però ha un merito tale da dover essere registrato nella storia anche molto particolareggiata della chimica. Bisogna venire fino verso il 1845 per trovare nei volumi delle nostre memorie lavori importanti di chimica organica, quali sono le ricerche sull'olivile, e quelle esperienze sulla produzione dei nitroderivati di alcuni corpi della serie grassa che condussero alla importante scoperta della nitroglicerina. A questa scoperta qui tutti, e fuori di qui tutti i chimici associano il nome di un venerato nostro collega. Se voi sospettate che io abbia esagerato in senso pessimista nel dipingervi le condizioni in cui versava l'insegnamento chimico in Italia, rivolgetevi all'illustre professore Ascanio Sobrero e domandategli se egli abbia attinto le idee che lo condussero alle scoperte da lui fatte ed i me-

todi per attuarle, nei laboratorii di Parigi, o di Giessen od in quello dell'Università di Torino.

A Raffaele Piria spetta il merito di avere con lavori originali e col magistero dell'insegnamento fondato la prima scuola chimica italiana. Quali sieno questi lavori, e come l'insegnamento del Piria sia stato realmente efficace, ecco quanto io dovrò ora ricordare. Dei molti lavori lasciati dal Piria, e pressochè tutti compiuti nel tempo per il quale insegnò nell'Università di Pisa, quelli più memorabili perchè formano epoca nella storia della scienza, sono le ricerche sulla salicina, la populina, l'asparagina e sulla metamorfosi degli acidi grassi nelle aldeidi corrispondenti. È nella breve rassegna di queste opere del Piria che io sento più fortemente il bisogno della vostra indulgenza, perchè per compiere l'incarico che avete voluto affidarmi devo discorrere di una parte della chimica che si allontana da quella alla quale mi sono specialmente dedicato.

Ricerche sulla salicina.

Le memorabili ricerche del Piria sulla salicina ed i suoi derivati, incominciate nel 1838 e continuate con impareggiabile costanza fino al termine del 1845, furono dall'autore riunite in una estesa memoria pubblicata nel 1846 negli Annali delle Università toscane, nella quale i fatti osservati sono esposti secondo le loro naturali dipendenze e non secondo l'ordine cronologico con cui vennero scoperti. Questa disposizione è ottima, anzi è l'unica da adottarsi in una monografia, ma il biografo che non si prefigge uno scopo didattico, ma vuole illustrare la natura dell'ingegno, i meriti di uno scienziato, deve seguirlo passo passo nelle sue ricerche, far conoscere per quali vie è arrivato ad una scoperta, mettendo in evidenza lo sviluppo progressivo delle idee direttrici di uno studio intrapreso, le difficoltà incontrate ed i tentativi ripetuti per superarle.

I risultati ottenuti da Sertuerner, Pelletier e Caventon nelle loro ricerche sull'oppio e la corteccia peruviana, invogliarono nei primi anni di questo secolo molti altri chimici a cimentare in egual

modo altre materie vegetali adoperate in medicina allo scopo di isolarne i principii attivi. Seguendo questo indirizzo di ricerche, L. V. Brugnatelli e Fontana nel principio di questo secolo isolarono per i primi dalla corteccia del salice la salicina, la quale venne poi più tardi ottenuta allo stato di purezza da Leroux (1829) e da Braconnot (1830).

La salicina, che da principio fu ritenuta come un alcaloide da potersi usare come un succedaneo della chinina, è una sostanza neutra, non volatile che non dava speranza di poter fornire ai chimici l'opportunità di qualche scoperta importante. Era in somma una di quelle sostanze che i chimici di una volta si limitavano a descrivere nelle loro proprietà più superficiali e poi collocavano nel gruppo delle *sostanze indifferenti*; e che da Gerhardt vennero poi con locuzione più appropriata indicate col nome di *sostanze da classificare*, ossia di sostanze che dovevano ancora essere studiate per scoprirne la funzione chimica. Or bene è con una sostanza così poco promettente che il Piria ebbe il coraggio di iniziare la sua carriera scientifica nel laboratorio di Dumas. Le prime ricerche eseguite con la salicina furono le seguenti:

1° Rifece l'analisi elementare della salicina, e ne preparò una combinazione ben definita con un corpo di peso atomico conosciuto (salicinato di piombo) coll'intento di fissarne il peso molecolare.

2° Ottenne dei prodotti di sostituzione clorurati e bromurati.

3° Osservò la conversione della salicina per l'azione degli acidi diluiti in una materia resinoide (saliretina).

4° Ossidando la salicina coll'acido cromico ottenne l'idruro di salicilo, che Dumas riconobbe identico colla essenza della *Spirea ulmaria* scoperta due anni prima da Pagenstecher e studiata da Löwig. Il Piria rivolse specialmente le sue ricerche allo studio di questo derivato della salicina analizzandone i prodotti di sostituzione coi corpi alogeni, ed i suoi composti metallici col rame, col potassio e col bario. Basandosi sui risultati di questi studî ed attenendosi alle idee allora adottate in chimica organica, specialmente dopo le ricerche di Wöhler e Liebig sull'essenza di

mandorle amare, considerò l'essenza di spirea ulmaria come l'idruro di un radicale composto analogo al benzoilo.

Di tutti i risultati ottenuti dal Piria nelle prime sue ricerche sulla salicina, senza dubbio il più importante è quello d'aver ottenuto per ossidazione di un principio immediato vegetale una sostanza identica all'essenza di spirea ulmaria. Però le prime ricerche eseguite a Parigi intorno la salicina lasciavano ancora irrisoluto il problema della costituzione di questa sostanza; infatti non si poteva affatto spiegare come l'idruro di salicilo potesse derivare dalla salicina, mentre la saliretina cimentata con gli agenti ossidanti non produceva questa sostanza. D'altra parte la formola adottata per rappresentare la composizione della salicina non corrispondeva *esattamente* al complesso dei prodotti ottenuti nel suo sdoppiamento. Il Piria non era tale ingegno da fermarsi alle prime difficoltà; appena installato nel laboratorio dell'Università di Pisa riprese le ricerche incominciate nel laboratorio di Dumas, ed in breve tempo riuscì a dare della costituzione della salicina una dimostrazione per ogni riguardo soddisfacente, e che tale e quale fu da lui formolata è ancora al giorno d'oggi ritenuta per vera. Rifacendosi a studiare la genesi della saliretina trovò in un modo molto ingegnoso, cioè facendo agire la sinaptasia sulla salicina, che quella sostanza non preesiste nella salicina, ma è il prodotto dell'alterazione di un'altra materia la saligenina. La salicina, scoprì il Piria, risulta dall'accoppiamento di una molecola di saligenina con una molecola di glucosio con eliminazione di una molecola d'acqua. La saligenina perdendo idrogeno per l'influenza degli ossidanti si cambia in idruro di salicilo. Trattata col cloro dà origine a prodotti di sostituzione, alcuni dei quali sono identici a quelli ottenuti colla salicina; infatti le clorosalicine trattate colla sinaptasia si scindono in glucosio e nelle clorosaligenine corrispondenti.

In progresso di tempo osservò il Piria che alcuni ossidanti deboli, per esempio l'acido nitrico a 20° B, trasformano la salicina in elicoidina ed elicina, la quale ultima risulta dall'accoppiamento dell'idruro di salicilo col glucosio; cioè quegli ossidanti esercitano la loro azione appena sulla saligenina lasciando intatto il glucosio.

Coll'acido nitrico carico di prodotti nitrosi la salicina si cam-

bia in uno degli acidi nitrosalicilici (acido anilotico) il quale, come sostenne ripetutamente più tardi (1845 e 1856) contro l'opinione contraria di Major ed altri, non è identico ma isomero con quello già conosciuto e prodotto per l'azione dell'acido nitrico sull'indaco. Trattando l'acido nitrosalicilico con iodo e potassa ottenne pure uno dei dijodonitrofenoli (acido iodopicrenico), che furono più tardi studiati dal Körner.

Per spiegare come l'acido salicilico ritenuto generalmente monobasico potesse accoppiandosi agli alcool dare origine ad eteri acidi, Gehrardt [1] suppose che i radicali alcoolici sostituissero invece dell'idrogeno metallico dell'acido, un atomo d'idrogeno del radicale salicilo formando così dei radicali complessi metil, etil-salicilici. Il Piria nelle sue ricerche sulla costituzione dei salicilati, pubblicate nel 1855, credette d'aver risolto la questione dimostrando che l'acido salicilico deve considerarsi tra gli acidi bibasici meglio definiti, e descrisse dei salicilati a due equivalenti di barite, di calce, di piombo, di rame; ed un suo allievo il prof. Paolo Tassinari [2] estese queste ricerche al derivato nitrico dell'acido salicilico, e descrisse dei nitrosalicilati neutri a due equivalenti di base. Piria riconobbe però che questi sali a due equivalenti di base avevano una reazione alcalina, sono poco stabili e si decompongono per l'azione dell'acido carbonico. È evidente che all'epoca del Piria, in cui non si distingueva l'ossidrile fenico da quello acido, la costituzione dell'acido salicilico non poteva essere interpretata nel modo ora comunemente accettato dai chimici [3].

Piria, iniziando delle ricerche sulla metamorfosi della salicina nell'organismo animale, aveva osservato che dopo l'ingestione della salicina si trova nell'orina una sostanza analoga all'acido ippurico. Gli sconcerti di salute provati in seguito a queste ricerche che egli faceva su di se medesimo lo costrinsero ad abbandonare questo studio, che per suo incarico fu poi ripreso dal Bertagnini,

---

(1) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, Vol. LXXXIX, pag. 360.

(2) Sulla capacità di saturazione dell'acido nitro-salicilico; esperienze di Paolo Tassinari. *Il Nuovo Cimento*, Vol. II, 1856, pag. 41-48.

(3) E' nelle ricerche sulla costituzione dei salicilati che il Piria accenna per la prima volta le notissime modificazioni da lui introdotte nei metodi di analisi elementare.

il quale dimostrò che l'acido salicilico nell'organismo animale si cambia in acido salicilurico (glicocolla idrossilbenzilica) (1). "

Come ho già accennato, Piria aveva raccolto ed ordinato tutte le sue ricerche sulla salicina in una monografia inserita negli Atti delle Università toscane. Di questa monografia, che fu anche pubblicata a parte col titolo: *Ricerche di Chimica Organica fatte da R. Piria, Salicina*, Pisa 1845, l'Autore aveva molto probabilmente l'intenzione di pubblicare una seconda edizione, perchè nel gennaio del 1877 mi fu dato di trovarne un esemplare intercalato di pagine bianche sparse con poche note ed aggiunte scritte dallo stesso Piria, sopra uno dei muricciuoli di Torino dove si vendono libri antichi come cartaccia (2). Come dissi, le note e le aggiunte sono scarsissime e di poca importanza; solamente merita di essere ricordata a carte 86 l'inserzione di una breve nota autografa di *De la Prévostaye* sulla forma cristallina del cloruro di salicilo, che credo interessante di riprodurre testualmente perchè inedita, e perchè del cloruro di salicilo, almeno per quanto io sappia, non fu ancora pubblicata da altri alcuna descrizione di forma cristallina (3).

Ricerche sulla populina.

Alle ricerche sulla costituzione della salicina si connettono quelle che Piria ha eseguito più tardi sulla populina, delle quali,

---

(1) Sulle alterazioni che alcuni acidi subiscono nell'organismo animale. Ricerche del dott. Cesare BERTAGNINI. *Il Nuovo Cimento*, Vol. I (1855), pag. 363-372.

(2) Questo esemplare fu da me deposto nella Biblioteca della R. Accademia delle Scienze di Torino.

(3) « Le chlorure de salicile crystallise dans le système rhombique (prismatique rectangulaire droit). L'extrême petitesse des aiguilles qu'il forme rend la mesure des angles difficile; toutefois je crois ne m'éloigner que fort peu de la vérité en indiquant les angles suivants:

Angles mesurés: $\infty P : \infty \breve{P} \infty = 100°,10'$: $\infty \bar{P} \infty : \breve{P} \infty = 108°$

Ces angles donnent pour les axes: $a : b : c = 0{,}532 : 1 : 0{,}367$.

Angles déduits: $\bar{P} \infty : \bar{P} \infty = 104°$; $\infty P : \infty P = 40°,20'$; $\infty P : \breve{P} \infty = 77°,45'$.

appunto per questa loro connessione, mi propongo ora di discorrere brevemente interrompendo l'ordine cronologico nella rassegna delle principali scoperte del Chimico italiano.

Anche della populina, scoperta nel 1830 da Braconnot, era sconosciuta la costituzione chimica quando Piria imprese a studiarla. Riusciti vani i tentativi fatti di sdoppiare la populina colla sinaptasia, ottenne invece di scomporla con gli acidi diluiti in acido benzoico, saliretina e glucosio, ed inducendo successivamente nella populina la fermentazione lattica ebbe lo stesso risultato, ma colla desiderata sostituzione della saligenina alla saliretina.

Confrontando la formola che esprime la composizione della populina con quelle dei corpi ottenuti dalla sua scomposizione, risulta che questa sostanza potrebbe ritenersi costituita dalla riunione di saligenina, glucosio ed acido benzoico in una sola molecola con eliminazione di quattro equivalenti di acqua; e che questa ipotesi lascia prevedere la possibilità di trasformare la populina in salicina. La previsione del Piria si avverò, giacchè riuscì mediante il trattamento colla barite ad eliminare l'acido benzoico dalla populina ed a trasformare quest'ultimo in salicina identica a quella estratta dalla corteccia del salice.

Anche a chi è appena versato negli studi chimici non isfuggirà la grande importanza di questa scoperta, specialmente per le sue applicazioni alla fisiologia, applicazioni già intravvedute dallo stesso Piria, il quale nella comunicazione delle sue prime ricerche intorno a questo argomento all'Accademia delle Scienze di Parigi, fa rimarcare come la populina debba essere considerata come una sorgente di acido benzoico nelle piante, e che essa ci offre il mezzo di spiegare l'origine dell'acido ippurico nelle urine degli erbivori.

La pubblicazione delle ricerche del Piria sulla populina provocò uno degli ultimi lavori dell'illustre fisico Biot [1], il quale, dopo avere asserito che la formazione artificiale della salicina dalla populina è un fatto importante, che apre la via ad una nuova serie di ricerche, esaminò quali sarebbero le conseguenze da dedursi nel

---

(1) *Remarques sur la communication de* M. Piria, *inserée au dernier Compte rendu;* par M. Biot. Compt. r. de l'Acad. des Sciences, Vol. XXXIV (12 febbraio 1852), pag. 149-151.

caso che l'esperienza dimostrasse la presenza o l'assenza di un potere rotatorio specifico nella populina e nella salicina da questa derivata. Il Piria si affrettò ad inviare i primi prodotti da lui ottenuti al Fisico francese, il quale colla collaborazione di Pasteur ne fece prontamente oggetto di studî accurati, di cui comunicò i risultati alla Accademia delle Scienze nella seduta del 26 aprile 1852 [1]. La forma cristallina, il potere rotatorio specifico della salicina artificiale furono trovati identici a quelli della salicina estratta direttamente dalla corteccia del salice, ed il potere rotatorio molecolare della populina fu trovato proporzionale alla quantità di salicina che questa sostanza può produrre. Tra le carte lasciate dal Piria, e che il generale Cosenz volle cortesemente comunicarmi, ho trovato la lettera autografa colla quale il Biot informa il Piria dei risultati ora accennati, ed io credo di far cosa bene accetta col pubblicare questa lettera, che è rimarchevole non solo sotto il punto di vista scientifico, ma anche perchè fornisce una prova dell'amore vivissimo per i progressi della scienza, che l'illustre Fisico francese conservava ancora nell'età di quasi ottant'anni.

Paris, le 27 Avril 1852.

Monsieur,

Vous avez dû trouver fort étrange que je n'aie pas répondu à l'obligeante lettre que Vous m'avez fait l'honneur de m'écrire, il y a deux mois; et plus étrange encore que je ne vous aie pas remercié du précieux envoi qui l'a suivi, quoiqu'il m'ait été remis très exactement. Mais d'abord la lettre faisait présager la réception prochaine de vos produits et quand ceux-ci me sont parvenus, le meilleur moyen de vous en remercier, m'a paru être d'en faire usage. Or j'avais du scrupule à employer l'échantillon de salicine artificielle par la crainte de la consommer imprudemment; et je croyais mieux faire de la réserver pour M. Pasteur, qui en tirerait un meilleur parti que moi; de sorte que je m'étais proposé d'es-

---

[1] *Observations optiques sur la populine et la salicine artificielle;* par M. Biot, avec la collaboration de M. Pasteur. Compt. r. de l'Ac. des Sciences. Vol. XXXIV, pag. 606-617.

sayer seulement l'échantillon de populine, qui pourra être remplacé plus aisément. J'avais commencé cette étude qui présente des difficultés de pratique fort gênantes à cause du peu de solubilité de cette substance dont vous avez eu la complaisance de me prévenir. Mais heureusement M. Pasteur est venu passer quelques jours à Paris, ce qui a mis ma conscience au large; et nous avons pu faire ensemble le travail complet que j'ai communiqué hier à l'Académie sous notre nom commun en témoignant que je devais à votre obligeance les produits sur lesquels nous l'avions effectué. Vous le verrez dans le prochain numéro du Compte rendu.

Conformément à vos expériences et à vos prévisions, la salicine que vous avez obtenu est moléculairement identique à la naturelle. Elle donne des cristaux de même forme sous le microscope polarisant et elle possède un pouvoir rotatoire égal à celui de la salicine naturelle pour le sens, l'intensité, le mode d'action relatif sur les rayons lumineux de diverse réfrangibilité. Ce même pouvoir se transmet à la populine sans y être essentiellement modifié, mais son action s'y montre très affaiblie, dans les observations qu'on en put faire, premièrement à cause des matières inactives, l'acide benzoïque et l'eau qui s'y trouvent associés à la salicine, et formant à peu-près $^1/_3$ du poids total; puis à cause du peu de solubilité de la combinaison, qui ne permet que d'en former des solutions très peu chargées, pour les pouvoir conserver stables; malgré ces difficultés nous avons constaté avec certitude dans la populine l'existence du pouvoir rotatoire, l'identité de ce pouvoir avec celui que la salicine exerce, en son degré de grandeur ou plutôt de faiblesse dû à la proportion pondérable de la salicine qu'elle contient. Voilà en gros nos résultats, qui, ainsi que vous les voyez sont tout à fait concordants avec votre deuxième interprétation, mais vous en jugerez mieux à la lecture de notre petit mémoire.

Je me félicite beaucoup, Monsieur, de cette circonstance qui me donne avec Vous des rapports que je souhaitais depuis longtemps. Laissez moi espérer que vous me les continuerez pendant le peu de temps qui me restera encore pour en jouir; car je viens de commencer ma 79e année, et je ne dois pas m'attendre à faire encore ici bas un bien long séjour: mais tant que j'y resterai je m'intéresserai aux progrès des sciences qui ont fait la passion de

ma vie; et je n'en vois pas aujourd'hui qui présente un avenir de découvertes aussi étendu, aussi riche, aussi abordable par des voies nouvelles, que celle que vous cultivez avec tant de succès.

J'ai l'honneur d'être avec la considération la plus destinguée,

Monsieur,

Votre très humble et obéissant serviteur

J. B. Biot
au Collège de France.

Continuando le sue ricerche sulla populina il Piria studiò più profondamente di quanto gli fosse stato concesso nei suoi lavori sulla salicina, il fenomeno della eliminazione dell'acqua nell'accoppiamento di due o più corpi in una sola molecola; e riuscì a dare un' espressione più generale alla legge già formulata da Gerhardt, che stabilisce il rapporto numerico tra le molecole che entrano nella composizione di un corpo coniugato ed il numero delle molecole d'acqua che si eliminano durante la sua formazione. Aveva pure il Piria intravveduto la possibilità di ottenere sinteticamente la populina facendo agire il cloruro di benzoilo sulla salicina; ma non trovo in alcuna delle sue Memorie che egli abbia realizzata questa sintesi, che fu poi ottenuta nel 1862 dal professore Ugo Schiff (1).

Ricerche sulla asparagina.

Giuseppe Menici, abile farmacista di Pisa che si dilettava di ricerche di chimica agraria, osservò per il primo, verso l'anno 1844, che abbandonando alla putrefazione le pianticine di veccia fatte germogliare nell'oscurità e raccolte prima che fossero giunte alla fioritura si aveva un abbondante sviluppo di ammoniaca. Concentrando poi coll'evaporazione il sugo delle veccie non putrefatte ottenne una sostanza cristallizzata che consegnò al Piria, il quale fattane l'analisi elementare riconobbe per asparagina. Da queste

(1) Liebig's, *Annalen der Chemie*, Vol. CLIV, pag. 5.

prime osservazioni del Menici il Piria prese occasione per eseguire una serie di studî importantissimi che l'occuparono dal 1844 al 1846, ed ebbero per principale risultato la scoperta della vera costituzione chimica dell'asparagina fino allora non conosciuta. Da principio si occupò dello studio delle condizioni in cui nelle veccie si forma l'asparagina e trovò che l'assenza della luce non è una condizione indispensabile per la produzione dell'asparagina; che questa sostanza non preesiste nei semi delle veccie, ma vi si forma a spese di sostanze azotate durante la germogliazione, e scompare totalmente quando le piante entrano nel periodo della fioritura.

I chimici che avevano preceduto il Piria nello studio della asparagina (Vauquelin e Robiquet, Caventon, Bacon, Wittstock, Henry e Plisson, Boutron e Pelouze, Liebig, Marchand, Rossignon) non avevano fatto attenzione alla reazione acida di questa sostanza, ed alcuni di essi la considerarono come un alcaloide, altri come una materia indifferente. Il Piria osservò che l'asparagina scioglie a guisa d'un acido l'ossido di rame formando un composto definito nel quale una molecola d'ossido metallico sostituisce una molecola d'acqua; infatti decomponendo l'asparagina cuprica coll'acido solfidrico riebbe l'asparagina identica nella sua composizione ed in tutte le altre sue proprietà a quella primitivamente impiegata. Analizzando il fenomeno della scomposizione dell'asparagina per l'azione di alcuni fermenti, scoperse che essa si trasmuta in succinato ammonico, dimostrando rigorosamente che questo ultimo sale non preesiste nella asparagina, ma si forma in seguito a fissazione di acqua ed idrogeno.

Era già stato osservato che l'asparagina per l'azione dell'acqua in tubi chiusi, e più facilmente per quella degli acidi e degli alcali, si scinde assorbendo una molecola di acqua in ammoniaca ed acido aspartico. Liebig (1842) aveva pure affermato che l'acido aspartico fatto bollire con acido cloridrico poteva scomporsi ulteriormente dando origine ad un nuovo acido; ma il Piria dimostrò erronea questa asserzione che era basata sul fatto che l'acido aspartico, pochissimo solubile nell'acqua alla temperatura ordinaria, è invece solubilissimo nell'acido cloridrico e prende così l'aspetto di un'altra sostanza.

Dopo avere constatato che l'acido nitrico puro non esercita

alcuna azione sull'asparagina, il Piria cimentò questa sostanza con acido nitrico carico di biossido d'azoto, e fu questa esperienza che lo condusse a scoprire la vera natura dell'asparagina. Osservando in questa ricerca sviluppo di gaz azoto, ne attribuì l'origine alla reazione dell'acido nitroso derivante dalla conversione della asparagina in acido aspartico. Osservando posteriormente che questo gaz azoto si produce anche quando si fa agire l'acido nitrico carico di prodotti nitrosi sull'acido aspartico, conchiuse che tanto l'asparagina come l'acido aspartico sono formati da un principio comune, l'acido malico, associato a differenti quantità di ammoniaca, e che perciò ambedue queste sostanze debbono essere considerate come le ammidi dell'acido malico col quale hanno gli stessi rapporti di composizione, che coll'acido ossalico hanno rispettivamente l'acido ossamico e l'ossamide. Quantunque per gli studî recenti sulla costituzione degli acidi trivalenti bibasici fu dimostrato che l'acido malamminico e la malammide sono rispettivamente isomeri e non identici coll'acido aspartico e l'asparagina, tuttavia la scoperta del Piria va annoverata tra le più importanti fatte a' suoi tempi nello studio dei composti organici, ed il merito di tale scoperta appare ancora più grande quando si consideri che il Piria ha dimostrato che il modo di comportarsi dell'acido nitroso sull'asparagina è caratteristico non solo di questa sostanza, ma di tutte le ammidi, aprendo così la via alle ricerche posteriori dello Strecker sulla trasformazione dell'acido ippurico in acido benzoglicolico.

Ricerche sulla trasformazione di alcuni acidi nelle aldeidi corrispondenti.

Nel 1836 Mitscherlich scoprì che calcinando acido benzoico con calce in eccesso si ottiene carbonato calcico e benzina, ed osservando la regolarità con cui avviene questa decomposizione e senza il concorso di sostanze accessorie, ne indusse che queste due sostanze preesistono nell'acido benzoico, nel quale, come in altri acidi naturali, si può attribuire all'acido carbonico lo stesso offi-

cio che si attribuisce all'acido solforico ed all'acido nitrico nei composti copulati artificiali. La possibilità della formazione di un acido da un idrocarburo, intraveduta da Mitscherlich, fu per la prima volta dimostrata sperimentalmente da Cannizzaro colla scoperta che il toluene monoclorato è identico al cloruro di benzile e che esso può dare origine a cianuro di benzile, il quale per l'azione della potassa produce l'acido toluico. La considerazione della ingegnosa teoria del Mitscherlich ed i risultati delle ricerche del Cannizzaro indussero il Piria a cercare un metodo generale di derivare le aldeidi dagli acidi corrispondenti, rivolgendo le sue prime ricerche sull'essenza di mandorle amare, ritenendola costituita dall'accoppiamento di acido carbonico, benzina ed idrogeno, oppure di acido formico e benzina. Applicandosi a queste ricerche, nell'estate del 1854 distillando molecole eguali di benzoato e formiato calcico ottenne il risultato previsto, cioè la formazione della aldeide benzoica, e nello stesso modo quella delle aldeidi cinnamica ed anisica. Avanti di pubblicare in un apposito lavoro questa sua scoperta voleva estendere le sue ricerche agli acidi della serie grassa, ma prima motivi di salute e poi il suo passaggio dall'Università di Pisa a quella di Torino impedirongli di realizzare questo progetto. In questo frattempo Limpricht [1], all'insaputa dei lavori del Piria, pubblicò d'esser riuscito a trasformare gli acidi acetico, metacetico, valerico ed enantico nelle aldeidi corrispondenti. Però la priorità di questa scoperta rimane accertata al Piria da lettere scritte nel Maggio e nel Giugno 1855, e perciò anteriori alla pubblicazione della prima Memoria del Limpricht, dirette a Malaguti ed a Liebig. Della lettera indirizzata al Malaguti ne fa fede la seguente nota apposta dal Wurtz alla Memoria pubblicata dal Piria nel 1856 negli *Ann. de Chimie et de Physique*.

« M.r Malaguti m'a écrit ce que suit à la date 2 Juillet 1855: M.r Piria vient de m'annoncer une expérience fort curieuse et dont vous ne serez pas fâché d'apprendre le résultat. En partant de certaines idées sur la constitution des corps chimiques il a été amené a distiller un mélange d'un équivalent de benzoate de chaux et

---

(1) *Annalen d. Chem. u. Pharm.*, Vol. XCVII, pag. 368-371.

d'un équivalent de formiate de la même base et il a obtenu de l'essence d'amandes amères; c'est ce qu'il cherchait ».

La lettera diretta al Liebig in data del 22 Agosto 1855 fu pubblicata appena nel 1856, perchè essendo il Liebig, come egli stesso dichiarò, partito per l'Inghilterra, trovò la lettera al suo ritorno cioè due mesi e mezzo dopo, e non la pubblicò immediatamente, ritenendo che la scoperta del Piria fosse già stata nel frattempo pubblicata in altro periodico. Il Piria chiamò pure in appoggio del suo diritto alla priorità nella scoperta della genesi delle aldeidi dagli acidi l'autorità di Dumas, Malaguti, Gerhardt, Cahours, F. Leblanc, Deville, Berthelot ed altri chimici ai quali comunicò verbalmente le sue esperienze nel Settembre 1855, trovandosi egli in quell'epoca a Parigi.

L'attuazione della genesi delle aldeidi dagli acidi è capitale nella storia della chimica organica e pertanto è grandissimo il merito che a questo riguardo si deve attribuire all'illustre Chimico italiano. Però la verità della storia esige che si ricordi che due anni prima delle ricerche di Piria e Limpricht, Williamson nel suo classico lavoro sulla eterificazione aveva già in termini precisi accennato che distillando quantità equivalenti di acetato e di un formiato si doveva produrre dell'aldeide [1].

La scuola di Piria.

Dopo avere passato in rivista i principali lavori scientifici del Piria, mi rimane di ricordare come egli abbia sommamente contribuito al risorgimento degli studî chimici in Italia anche coll'insegnamento e specialmente coll'avere indotto alcuni dei suoi migliori allievi a continuare nella via da lui luminosamente tracciata.

---

[1] Ecco le parole testuali colle quali WILLIAMSON accenna alla formazione dell'aldeide: « *Bei der Distillation äquivalenter Gewichtsmengen ein essigsauren und eines ameisensauren Salzes würde bei entsprechender Zersetzung sich ein Körper von der Zusammensetzung des Aldeyds bilden* ». (Ueber Aetherbildung. *Ann. d. Chem. u. der Pharm.*, Vol. LXXXI (1852), pag. 73-87.

Tutti coloro che ebbero l'occasione di ascoltare le lezioni del Piria si accordano nel celebrare il suo metodo didattico. Parlatore chiaro, sobrio ed ordinatissimo sapeva esporre in modo eletto e nuovo le cognizioni più elementari e nello stesso tempo otteneva di rendere facilmente intelligibili le parti più astruse della scienza. I lavori suoi particolari non gli fecero mai dimenticare che l'obbligo *principale* che contrae uno scienziato chiamato ad insegnare, è uno studio continuo per riuscire ottimo istruttore. Come il Piria si preoccupasse del profitto che dovevano ricavare i frequentatori delle sue lezioni, ce lo manifestano queste parole da lui dette al professore Michele Lessona [1]: « *Fra me ed il mio pubblico si forma un'arcana corrente, si annoda un rapporto intimo e misterioso per cui io sento bene se ho meco i miei uditori e se essi mi seguono, oppure se non mi tengono dietro; ed allora spesso ripiglio da capo incominciando per un altro verso e considerando un'altra faccia del mio argomento riesco consuetamente a trarre con me il mio uditorio e tenermelo attento fino alla fine della lezione. Ma qualche volta mi è pur avvenuto di andar avanti solo, sentendo quasi come una parete di ghiaccio tra me ed il pubblico* ». — Valgano queste autorevoli parole a convincere tutti che il fare una buona lezione non equivale al pronunciare un elegante discorso, che possa passare immediatamente dalle mani dello stenografo in quelle di un compositore di stamperia.

Nel 1841 il Piria pubblicò per la prima volta in Napoli colla dedica al suo maestro Dumas il suo *Trattato di Chimica inorganica* che ebbe in seguito altre quattro edizioni [2]. Più volte si accinse a redigere un trattato di chimica organica, ma come egli stesso dichiara, provò tali difficoltà da smetterne il pensiero. Nel 1857 si lasciò vincere dalle istanze de' suoi allievi che lo pregarono di voler corregere, prima che fossero pubblicate, le sue lezioni raccolte da uno stenografo; ma si accorse ben presto della difficoltà che passa tra il dettare lezioni dalla cattedra e lo stamparle. « *Le frequenti ripetizioni,* dice il Piria, *necessarie all'uditorio fanno*

---

(1) Commemorazione di R. Piria, nel giornale l'*Opinione*, 2 Agosto 1865.

(2) 2ª ed. 1845, Pisa — 3ª ed. 1845, Napoli — 4ª ed. 1851, Firenze — 5ª ed. 1855, Napoli.

pessimo effetto in uno stampato. Certe forme e certe immagini che imprimono vivacità di colorito e giovano a mantenere desta l'attenzione, divengono nel linguaggio scritto lungaggini insopportabili e degenerano qualche volta in trivialità » (¹).

Pertanto, volendo soddisfare ad un desiderio universalmente sentito, si decise finalmente a pubblicare il corso delle sue lezioni di chimica organica, e ne aveva già fatto stampare più della metà, quando sopraffatto dalla fatica e dalle vicende del 1859 fu costretto a sospenderne la pubblicazione che riprese poscia nel 1865; e fu appunto mentre attendeva alla correzione delle ultime prove di stampa che fu sorpreso dalla malattia che lo trasse al sepolcro. Credo cosa superflua il fermarmi a parlare dei moltissimi pregi delle lezioni di chimica organica (²); permettetemi appena che io ne ricordi uno che ha fatto su di me una grande impressione. In quelle delle sue lezioni in cui il Piria tratta di argomenti che come la salicina, l'asparagina, ecc. furono oggetto delle principali sue scoperte, il nome dell'autore è affatto taciuto, e questi argomenti vi sono trattati con nessuna particolare predilezione a danno delle altre parti del corso.

Abbiamo del Piria anche due lezioni popolari sulla fermentazione, date nei giorni 4 e 11 Aprile 1867 e pubblicate per l'insistenza del nostro collega Lessona (³), nel quale l'amore per la diffusione delle cognizioni utili è un merito di antica data. Il Piria trattando un argomento per sè stesso molto difficile, e molto più in quel tempo in cui erano ancora accese appassionate discussioni sull'eterogenia, ci ha lasciato un modello della giusta maniera con cui deve essere impartito l'insegnamento popolare, e ci ha provato come si possa riescire efficace e gradito espositore senza ricorrere a troppo facili compiacenze verso l'uditorio ed a tutti quei mezzi volgari che si attuano solo per provocare gli applausi.

(¹) PIRIA. *Prefazione alle lezioni elementari di chimica organica.*

(²) *Lezioni elementari di chimica organica* di R. PIRIA. Torino 1865. (Tipografia Paravia). Un vol. in 8⁰ di pag. VII-602, con 3 tav. litogr.

(³) *Due lezioni sulle fermentazioni* dette nei giorni 4 e 11 del mese di Aprile 1864 nell'Anfiteatro di chimica della Università di Torino dal prof. R. PIRIA. Torino (1864). Tipografia Scolastica di Sebastiano Franco.

Giustizia vuole che discorrendo dei trattati di chimica del Piria, non si dimentichino le pregevolissime lezioni del Malaguti pubblicate a Parigi, ma che diventarono ben presto popolari in Italia e contribuirono non poco a risvegliarvi l'amore alla chimica « *Tutte le volte che voglio esercitarmi*, diceva il Piria, *ad esporre limpidamente i miei concetti, tutte le volte che voglio specchiarmi in un modello di chiarezza leggo una lezione del Malaguti* » (1).

Il solo insegnamento cattedratico per quanto esso sia eccellente non basta a fare una scuola. Il Piria formò la prima scuola chimica italiana lasciando lavori pregevolissimi eseguiti con indirizzo e caratterizzati con un'impronta speciale ch'egli seppe far seguire ed imitare da' suoi allievi. La scuola chimica del Piria tiene di quella francese del Dumas l'arditezza dei concetti ed una grande lucidità nel coordinare ed esporre i risultati ottenuti, e di alcune scuole tedesche la scrupolosa esattezza, la costanza nel seguire uno scopo prefisso e nel superare le difficoltà incontrate.

Fino dai primi anni del suo soggiorno in Pisa Piria fondò l'insegnamento pratico della chimica analitica attendendovi con quelle cure che noi vediamo strenuamente continuate dall'opera attiva ed intelligente di un suo allievo, il professore Paolo Tassinari.

Ma dove maggiormente si riflette l'influenza esercitata dal Piria è nei classici lavori del Bertagnini e del Cannizzaro. — Del primo, morto a trent'anni, non vi è nessun cultore della chimica organica che non conosca l'importanza dei lavori sulla produzione artificiale dell'acido cinnamico, sui nitroderivati della serie benzoica e specialmente sulle combinazioni di alcuni olii essenziali coi bisolfiti alcalini, lavoro questo che aperse ai chimici un nuovo campo di ricerche, offrendo loro per la prima volta un metodo sicuro per ottenere allo stato di purezza le aldeidi (2).

Il Cannizzaro, lavorando in un piccolo laboratorio del collegio nazionale di Alessandria, dimostrò sperimentalmente la possibilità della formazione di un acido da idrocarburo, trovò gli alcoli della

---

(1) M. Lessona, luogo citato.

(2) *Elogio funebre* del prof. Cesare Bertagnini, detto il 22 Gennaio 1858 nella Chiesa di S. Sisto dal prof. C. G. Meneghini. Pisa, Tipografia Nistri, 1858.

serie aromatica, e poi, passato all'Università di Genova, pubblicò quelle sue classiche ricerche sulla atomicità di alcuni metalli, che rappresentano in larga misura il contingente della scienza italiana all'ultima fase dello sviluppo della chimica moderna. È per opera del Cannizzaro che noi vediamo nelle Università italiane continuata dai giovani professori suoi allievi la tradizione dei buoni studî chimici inaugurata dal Piria.

Giunto al termine di questo mio studio biografico, posso sinceramente confessare che io sono più di voi persuaso, che esso non corrisponde all'altezza dell'argomento che mi deste a svolgere; però sono parimenti convinto, e voi non mi smentirete certamente, che qualunque sieno le mende di questa mia commemorazione, col ricordarvi le glorie di un illustre Italiano, di cui ad alcuni di voi fu maestro e collega, ho fatto cosa a voi graditissima. Lasciatemi poi l'illusione che queste mie pagine, cadendo sotto gli occhi dei giovani nostri chimici, possano suscitare in loro il desiderio di studiare le opere del Piria, le quali, qualunque sieno i progressi della scienza, rimarranno sempre esempio imitabile di rigore scientifico e di somma chiarezza.

RAFFAELE PIRIA

DISCORSO

PRONUNZIATO DA J. B. DUMAS

ALL'ACCADEMIA DI FRANCIA

NELLA SEDUTA DEL 7 AGOSTO 1865

« Une Lettre de M. Matteucci m'annonce la mort bien prématurée de M. Piria, à peine âgé de cinquante ans. Quoique l'éminent chimiste calabrais ne fût pas encore Correspondant de l'Académie, je suis certain d'être à la fois l'organe de la Section de Chimie et l'interprète du sentiment de la Compagnie, en déposant dans nos procès verbaux l'expression de la grande estime que ses talents et son caractère avaient inspirée en France à tous ceux qui l'ont connu.

« M. Piria, que j'avais le bonheur de compter au nombre de mes élèves particuliers, fit, dans mon laboratoire même, où M. Matteucci l'avait connu, il y a vingt-cinq ans, ses premiers travaux et ses plus importantes découvertes. Peut-être qu'à l'époque actuelle les difficultés qu'il a appris à vaincre et l'impulsion spéciale due à ses recherches ne sont plus aisément appréciées; mais tous les contemporains de M. Piria seraient d'accord pour placer aux premiers rangs des acquisitions modernes les faits qu'il a constatés, les corps nouveaux dont il a doté la Chimie, la méthode qui lui a permis de les faire naître, et pour honorer entre tous son génie propre enfin.

« M. Piria est un des rares chimistes en qui j'avais reconnu la faculté de combiner par la méditation une longue suite d'expériences, et d'en prévoir les résultats avec certitude.

« Tous les chapitres de ses études si fécondes sur la salicine avaient été préparés par une longue et silencieuse incubation, et chacun d'eux n'avait exigé qu'un travail matériel de quelques

semaines, pour recevoir la consécration de l'expérience. On aurait dit un chimiste vérifiant simplement les découvertes d'autrui, tant les faits se montraient d'accord avec les idées.

« Mais arrivait ensuite pour M. Piria une obligation nouvelle dont il ne s'est jamais affranchi, une révision d'autant plus sévère et d'autant plus scrupuleuse des faits dont il avait prévu la réalisation et l'enchaînement, que leur production s'était montrée plus conforme á ses espérances.

« Il a illustré pour toujours une substance qui ne promettait assurément rien aux chimistes: la salicine. Cette matière neutre, non volatile, peu ou point altérable, semblait destinée à demeurer à jamais parmi ces corps qui, une fois inscrits dans le catalogue des espèces chimiques, y demeurent dédaignés. M. Piria en a fait sortir tout un peuple de produits dérivés, et il nous a appris en même temps comment ces substances inertes pouvaient, par une combustion lente, passer des vaisseaux de la plante dans ceux de la fleur, ou dans les organes d'un animal, d'un insecte par exemple, et y devenir le point de départ des matières les plus dignes d'intérêt.

« La *salicine*, déshydratée par l'acide azotique non concentré et froid, fournit l'*hélicine*. Avec la synaptase, elle subit un changement nouveau qui produit encore du sucre de fruits, mais accompagné de *saligénine*. L'acide azotique bouillant la transforme exactement en acide oxalique et carbazotique. Les oxydants, tels que le chromate de potasse, la changent en acide formique, et en huile de *Spiraea ulmaria*. Celle-ci, traitée par la potasse, fournit l'*acide salicylique*, lequel dérive lui-même de l'huile de *Gaultheria procumbens*.

« Ces produits, engendrés selon des lois claires, doués de propriétés tranchées, et généralement d'un aspect remarquable par leurs belles formes cristallines ou leur volatilité, représentent, pour la plupart, des espèces que la végétation elle-même crée dans les plantes.

« L'huile de *Spiraea ulmaria*, l'un d'eux, avait été, de la part de M. Loewig, l'objet d'un travail de longue haleine, qui avait laissé dans l'esprit des chimistes des doutes fondés. Je m'occupais moi-même à les résoudre par l'étude de l'huile naturelle de

Spiraea, produit rare et toujours difficile à obtenir, lorsque M. Piria, à côté de moi, obtint artificiellement cette huile au moyen de la salicine. Je reconnus immédiatement leur identité. Dès lors, toutes les difficultés, toutes les incohérences que présentait son histoire disparurent. Obtenue en abondance et toujours pure, l'huile de *Spiraea* fut bientôt, grâce à M. Piria, l'un des mieux connus parmi les produits de la Chimie organique.

« Le souvenir de M. Piria demeure ainsi lié à l'un des premiers efforts, et au plus heureux de tous, qui aient été tentés pour porter la lumière sur la nature des matières végétales indifférentes et sur la production de leurs dérivés.

« Sa mort prématurée est un deuil pour la science, une perte irréparable pour l'Italie où il avait fondé l'enseignement de la Chimie actuelle; elle est pour les chimistes français qui le connaissaient, qui l'estimaient et qui l'aimaient, l'occasion de profonds regrets. Je voudrais que l'expression de leurs sentiments et celle des miens fût pour sa famille un adoucissement, et pour les élèves, si distingués, qu'il a laissés une émulation ».

L'OPERA DIDATTICA

DI

RAFFAELE PIRIA

ILLUSTRATA DA ITALO BELLUCCI

La grandissima cura che Piria ha sempre riposto nello svolgimento teorico e pratico del suo insegnamento, la somma efficacia raggiunta con le sue lezioni sono state così bene ed autorevolmente ricordate nelle necrologie di Cannizzaro e Cossa, pubblicate in questo volume, che apparirebbe superfluo, se non pretenzioso, soffermarsi qui a porle ancora in rilievo.

Piria ha però tramandato a noi una testimonianza duratura di questa sua mirabile attività didattica, avendo dato alle stampe due Trattati elementari, così Egli li ha chiamati, di chimica generale-inorganica e di chimica organica, intorno ai quali non può apparire inopportuno soffermarsi, sia pur brevemente, in questo volume per ricordarne la loro fisonomia generale e rilevarne qualche punto saliente fra i tanti pregi che essi presentano.

In entrambi questi Trattati Piria fa uso degli equivalenti ed adotta la formulazione dualistica. L'ultima edizione del suo Trattato di chimica inorganica comparve nel 1855; Egli si accingeva dieci anni dopo, nel 1866, a *rifare*, è la sua precisa parola, tale Trattato, ossia a pubblicarne una nuova edizione, nella quale, dopo molte tergiversazioni, avrebbe introdotta la teoria atomico-molecolare così genialmente lumeggiata e coordinata, nel 1858-60, dal suo grande allievo Cannizzaro. Fu disgraziatamente interrotto in tale impresa dalla grave malattia che lo colpì e lo condusse a fine immatura.

Egli in realtà, e non lo celava, compiva a malincuore tale innovazione. Nel rappresentare la composizione chimica dei corpi preferiva gli equivalenti, i quali, senza includere nessuna suppo-

sizione, non sono che il risultato dell'esperienza; nè forse poteva dimenticare che il suo maestro Dumas nel 1836 era giunto a scrivere [1] « che se ne avesse avuto il potere avrebbe cancellato la parola *atomo* dalla scienza, persuaso che essa và più lungi della esperienza ».

Uomo di grande riflessione, Piria voleva ben ponderare le nuove idee prima di abbracciarle; carattere inflessibile di serio sperimentatore, nella sua grande onestà scientifica, esigeva che le teorie scaturissero dai fatti sicuramente constatati piuttostochè dalla fantasia.

Ciò peraltro non fà che porre ancora in maggiore rilievo, ove fosse possibile, tutto lo splendore della riforma scintillata dalla mente di Cannizzaro, tenuto invano a freno da così duro e freddo materialismo del suo insigne Maestro.

Anche nel Trattato di chimica organica, per quanto pubblicato da Piria nel 1865, nell'anno della sua morte e cinque anni dopo da che si era palesata la riforma Cannizzariana, è adottato il sistema degli equivalenti. Come Egli però fosse ormai compreso dalla giusta fondatezza delle nuove idee, formulate dal suo allievo, lo dimostrano le seguenti parole con le quali, nella prefazione di questo Trattato, tiene a giustificarsi per avere ancora fatto uso di detto sistema: « Questo libro cominciato nel 1857, si compie nel 1865 e ciò basti a far intendere perchè esso è redatto secondo un piano di idee che in alcune parti non è più in armonia con i progressi che la scienza ha fatto in questi ultimi anni » [2].

---

[1] Leçons sur la phylosophie chimique; VII, 200.

[2] A conferma di ciò va ricordato che il Prof. I. Guareschi nella sua monografia su « Amedeo Avogadro e la teoria molecolare » (Supplem. Ann. di Chimica, Vol. 18, 1900-01) parlando delle vedute di Piria di fronte alla legge di Avogadro, così si esprime: « Ho avuto la fortuna di trovare nelle Effemeridi della Pubblica Istruzione del 17 Giugno 1861 un riassunto (scritto da Missaghi) di alcune lezioni fatte dal Piria dopo il suo ritorno da Napoli, ove era andato come Consigliere di Luogotenenza, in cui si vede che Egli aveva adottato la legge di Avogadro e l'idea delle molecole monoatomiche, biatomiche, etc., ed in cui si sente l'influenza del " Sunto di filosofia chimica " del Cannizzaro ».

Il **Trattato elementare di chimica inorganica** fu stampato per la prima volta a Napoli, nel 1841, appena che Piria fece ritorno in questa città dal suo soggiorno a Parigi e prima di assumere la cattedra dell'Università di Pisa. E' dedicato al suo Maestro I. B. Dumas e costituisce un solo volume di circa 750 pagine. A dimostrare l'interessamento che questo Trattato suscitò subito nel nostro Paese, basti ricordare che nel corso di 14 anni, esso ha avuto altre quattro edizioni [1].

Al principio di tale Trattato si trova una succinta esposizione di Chimica generale, di circa 50 pagine, nella quale con grande chiarezza sono illustrati i seguenti Capitoli:

1) Stato naturale dei corpi; 2) Coesione (stato dei corpi, soluzione, cristallizzazione); 3) Affinità (influenza della coesione, del calorico, del contatto, della pressione; combinazioni simultanee); 4) Fenomeni di contatto (catalisi); 5) Leggi delle proporzioni chimiche (proporzioni definite e multiple; formule chimiche, semplici e razionali; legge dei volumi gasosi); 6) Teoria atomica (calore atomico; isomorfismo, dimorfismo e polimorfismo; isomeria, allotropia); 7) Nomenclatura.

In tale trattazione, parlando dei fenomeni allotropici, Piria così si esprime:

« L'allotropia dei corpi semplici conduce naturalmente a domandarci se i detti corpi od almeno alcuni di essi si possano considerare siccome altrettante modificazioni isomere della stessa materia, prodotte in condizioni differentissime dalle attuali, in cui si trovò altravolta il nostro pianeta. Una tale ipotesi non avrebbe nulla di impossibile, mentre se coi nostri mezzi attuali possiamo imprimere ai corpi delle alterazioni permanenti, è ben possibile che siffatte alterazioni nelle condizioni in cui operò la natura sieno state di gran lunga più profonde e più durevoli. Paragonando insieme i numeri che rappresentano gli equivalenti dei corpi semplici, si osservano delle relazioni importantissime che danno qualche valore a siffatte considerazioni. Eccone alcuni esempi:

---

[1] Precisamente si ebbero le seg. edizioni: 1) Napoli 1841; 2) Pisa 1845; 3) Napoli 1845; 4) Firenze 1851; 5) Napoli 1855.

1 eq. bromo . . . 80,0
10 eq. ossigeno . . 80,0

1 eq. ferro . . . 28,0
2 eq. azoto . . . 28,0

1 eq. mercurio . . 100,0
5 eq. calcio . . . 100,0

1 eq. iodo 126,88
4 eq. rame . . . 126,92

1 eq. manganese . . 27,57
2 eq. alluminio . . . 27,34

1 eq. tellurio . . . 64,14
4 eq. solfo 64,0
8 eq. ossigeno . . . 64,0

1 eq. stagno 58,82
2 eq. cobalto . . . 58,98
2 eq. nichel 59,10

« Alcuni dei numeri di tali gruppi sono del tutto identici, altri differiscono così poco che non è possibile decidere se tali differenze esistono realmente, o se dipendono dagli errori inevitabili di osservazione. Sebbene delle relazioni di questa natura possano difficilmente riguardarsi come fortuite, pure finchè con esperienze dirette non si arriverà a trasformare i corpi gli uni negli altri, siffatte speculazioni non possono avere altro valore che quello di additare uno scopo alle investigazioni future ».

Vedasi da queste considerazioni come anche Piria fosse attratto dall'affascinante problema dell'unità della materia.

Alla prima parte generale sù ricordata segue nel Trattato la classificazione dei corpi semplici, dei quali, all'epoca di Piria, se ne conoscevano soltanto 62 (15 metalloidi e 47 metalli). Svolta inizialmente la descrittiva dell'idrogeno, per i metalloidi Egli segue la ben nota classificazione di Dumas (1828) dividendoli cioè in quattro gruppi (solforidi, alogeni, azotidi, carbonidi). Così esaurisce la chimica descrittiva dei metalloidi, trattandone prima ciascuno isolatamente e poi illustrando i mutui composti che essi formano fra loro.

Si passa quindi al gruppo dei metalli per i quali Piria adotta la classificazione di Thénard (1813), perfezionata poi da Regnault (1858), classificazione fondata sul diverso grado di affinità che i metalli hanno per l'ossigeno ed in base alla quale essi risultano

divisi in sei gruppi. Svolge così la descrittiva dei metalli, ciascuno isolatamente, e quindi le combinazioni binarie che essi danno con i metalloidi. Da ultimo si ha la trattazione relativa agli ossisali che Piria, contro le vedute di Berzelius e specialmente di Davy, non ha creduto opportuno di collegare, sotto un unico punto di vista, con i sali aloidi o binari. Si sofferma dapprima a descrivere i caratteri generali degli ossisali; quindi, dopo essersi intrattenuto sui processi di neutralizzazione fra acidi e basi, indica le reazioni caratteristiche dei principali acidi e basi ([1]). Infine per categorie (solfati, clorati, nitrati, fosfati, etc.) descrive per i vari metalli i diversi tipi di ossisali.

Il Trattato di Chimica inorganica è corredato da 12 tavole recanti nitidissime incisioni che riproducono circa settanta figure relative ad apparecchi isolati, ovvero insieme collegati per determinate esperienze, nonchè schemi dei macchinari utilizzati nei principali processi di chimica industriale; da ultimo trovasi una tavola con diagrammi di solubilità riferentisi a numerosi sali fra i i più comuni.

Queste tavole manifestano nel modo più palese la grande cura posta da Piria nel concretare e preparare le più svariate esperienze di lezione; talune incisioni riproducono apparecchi superbamente montati anche dal lato estetico. Questa sua grande passione ed abilità sperimentale, per quanto originaria in Lui fin da età giovanissima, deve certamente essersi affermata e molto

---

([1]) Per dare un'idea di come fosse grande la scrupolosità analitica del Piria, giova riportare questa singolare osservazione che Egli, nel Trattato di cui stiamo parlando, pone come avvertenza, in nota, relativamente alla reazione dei solfati col cloruro di bario:

« Il solfato di barite, che comunemente si riguarda come affatto insolubile negli acidi, si discioglie in piccola quantità nelle soluzioni calde di acido idroclorico e di acido nitrico, trasformandosi in bisolfato. Ciò spiega perchè trattando il solfato di barite con acqua bollente acidulata per mezzo dell'uno o dell'altro dei detti acidi, si ottiene un liquido che precipita, tanto coi solfati, quanto coi sali di barite. Questa osservazione è sovratutto importante per l'analisi quantitativa, in cui si suole lavare il precipitato di solfato di barite con acqua acida. Per evitare siffatto inconveniente, bisogna acidulare i liquidi con acido acetico, il quale non discioglie sensibilmente il solfato di barite ».

sviluppata mentre Egli si trovava a lavorare, sia pure per soli due anni, a Parigi, nel laboratorio di Dumas, proprio vicino di posto a Stas, a fianco cioè di questo eccelso sperimentatore, di questo mago della chimica analitica.

Fra quelli riportati in dette tabelle figurano bellissimi apparecchi che Piria descrive in ogni minimo particolare; così quello che si riferisce alla sintesi dell'acqua secondo Dumas e Stas, alla analisi dell'aria secondo Dumas e Boussingault, alla preparazione dell'anidride ipoclorosa (da cloro ed ossido mercurico), dell'idrogeno fosforato liquido, dell'idrogeno arsenicale, del tetracloruro di silicio (azione del cloro su miscela di sabbia e carbone), etc. Tra questi apparecchi attira maggiormente l'attenzione quello complicato, magnifico nel suo insieme, che si riferisce alla preparazione dell'anidride nitrica col metodo ideato nel 1849 da Sainte-Claire Deville, e cioè per azione del cloro sul nitrato di argento solido. Il gas cloro necessario per questa esperienza doveva essere preparato precedentemente e raccolto dentro un pallone di vetro molto grande (della capacità di 24 litri), dentro al quale, da un recipiente sovrastante, si faceva affluire un gettito regolabile di acido solforico concentrato che scacciava un eguale volume di cloro, utilizzabile per l'esperienza, dato che il pallone stesso era connesso con l'apparecchio. Così non solo si preparava allo stato solido, cristallizzata, l'anidride nitrica, ma si raccoglieva anche in bagno di potassa l'ossigeno che si svolge in tale reazione. Trattasi certamente di un apparecchio il cui montaggio e buon funzionamento, anche oggi, con i mezzi tecnici tanto progrediti, richiederebbe sempre notevole tempo e molta attenzione.

A parte l'opportunità o meno dal lato didattico di presentare ed illustrare ad un uditorio di studenti un apparecchio di tale complessità, non si può non rimanere ammirati di fronte a questo virtuosismo sperimentale, coltivato con tanto amore dal Piria. E qui torna alla mente il ricordo, sempre vivo, di come questa alta e costante passione per le esperienze di lezione, anche molto delicate e complesse, sia passato in piena eredità da Piria a Cannizzaro.

A dimostrare poi tutta la importanza che Piria attribuiva

anche alla spiegazione dei principali processi industriali della chimica minerale trovansi nelle su ricordate tavole, numerose e nitide illustrazioni che riguardano la fabbricazione dell'acido solforico con le camere di piombo, quella dell'acido nitrico dal nitrato sodico; la liquefazione dell'anidride carbonica; la preparazione del fosforo ordinario, del solfuro di carbonio, del potassio; le fornaci per produrre calce; i varii stadii della metallurgia del ferro; la metallurgia dello zinco, stagno e del piombo; processo di coppellazione, etc. Tutte queste illustrazioni hanno nel testo una completa e chiara spiegazione.

Le **Lezioni elementari di chimica organica**, così è intitolato l'altro Trattato del Piria, sono raccolte in un volume di circa 600 pagine [1] e corredate da due tavole con disegni litografati, riferentisi quasi totalmente agli svariati apparecchi usati nell'analisi elementare delle sostanze organiche. E' suddiviso in 28 lezioni.

Nella prima lezione, in cui vengono dall'A. svolte delle nozioni preliminari è riportata (a pag. 3) una distinzione fra Chimica organica e Chimica fisiologica che per la sua singolarità merita di essere qui ricordata:

« La chimica organica non prende ad esaminare i principii immediati dei vegetali e degli animali quali si trovano nell'organismo; ma cerca prima di separarli l'uno dall'altro, ed una volta isolati ne determina le proprietà, la composizione, le metamorfosi. L'esame dei detti principi nei tessuti stessi e negli organi di cui fanno parte, o in cui vanno a depositarsi, è di alta importanza per la fisiologia, e costituisce un ramo speciale, la *Chimica fisiologica*. La chimica fisiologica è alla chimica organica, ciò che la mineralogia è all'inorganica; e come noi esaminiamo i caratteri dello zolfo, senza tener conto se è trovato in natura allo stato nativo, o se è stato ottenuto artificialmente dalla distillazione della pirite, perchè tanto nell'uno quanto nell'altro caso non offre alcuna differenza dipendente dalla diversa origine; così pure in chimica organica si determinano i caratteri, la composizione e le metamorfosi dello zucchero, senza curarsi se lo stesso è stato ricavato dal sangue, dall'uva, dall'orina dei dia-

---

[1] Edito dalla Tipogr. G. B. Paravia, Torino 1865.

betici, o se è stato ottenuto col mezzo dell'arte, trattando la fecola con gli acidi minerali ».

Nella stessa prima lezione, soffermandosi più oltre (pag. 15) sulle sostanze organiche elaborate dagli animali; così Piria si esprime, quasi prevedesse i futuri e moderni studi sulla sintesi dei polipeptidi:

« I prodotti dell'organismo animale costituiscono adunque altrettanti anelli di una immensa catena, la quale comincia dalla materia più complicata, quale è probabilmente l'albumina, e finisce nell'acqua o nell'acido carbonico. Noi abbiamo gli anelli estremi di questa catena, ne abbiamo ancora quà e là dei pezzi staccati che costituiscono le serie; ma rimangono ancora da scoprire altri anelli intermedi che serviranno a rannodare queste serie per costituire l'intiera catena. Allora soltanto potremo dal primo anello scendere fino all'ultimo, e potremo viceversa da questo rimontare fino al primo, percorrendo in ambi i casi tutti gli anelli intermedi ».

Nelle lezioni 2-6 Piria sviluppa degli interessanti confronti fra le sostanze organiche ed inorganiche ed estendendo alcune regole teoriche già date dal Gerhardt, si sofferma sulle leggi che regolano le sostituzioni e gli accoppiamenti nelle reazioni fra sostanze organiche.

Nelle lezioni 7-8 si intrattiene dettagliatamente sull'analisi elementare delle sostanze organiche ed espone le importanti modifiche da lui apportate al metodo di analisi proposto da Dumas, nel caso di sostanze organiche difficilmente combustibili, per le quali Egli consiglia di eseguire la combustione in corrente di ossigeno. La descrizione del nuovo apparecchio da Lui per ciò ideato e divenuto poi di uso quasi generale, trovasi riportata nel presente volume.

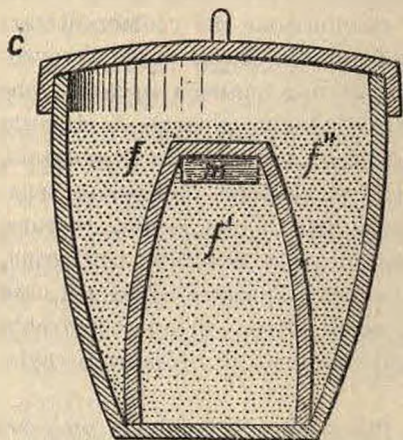
E' però interessante ricordare che Piria ha modificato anche il metodo di dosaggio degli alogeni nelle sostanze organiche, proposto parimenti da Dumas, consistente nel riscaldare dette sostanze mescolate con ossido di calcio e poi precipitare l'alogenuro di calcio così formatosi col nitrato di argento. Il nuovo inge-

gnoso metodo di Piria trovasi così esposto (p. 153) nelle sue Lezioni di organica [1]:

« La determinazione dei corpi alogeni si può per altro effettuare con un metodo più semplice e suscettibile di maggior precisione, del quale mi servo da più anni. Esso consiste nel sostituire alla calce il prodotto della calcinazione del cremor di tartaro, conosciuto ordinariamente col nome di *flusso nero*. Arroventando questa sostanza in contatto di una materia organica che contiene cloro, bromo, jodo, tutto il corpo alogeno è ritenuto dal flusso nero allo stato di cloruro, bromuro o ioduro di potassio, composti che essendo solubilissimi, si possono facilmente separare, trattando la massa carbonosa con acqua calda. Siccome d'altra parte tutta la materia salina resta disciolta nell'acqua, si può saturare il liquido alcalino senza impiegare, come nel caso della calce, un grande eccesso di acido nitrico, il quale potrebbe decomporre una piccola porzione di cloruro o di bromuro e cagionare una perdita.

« L'operazione per mezzo del flusso nero si conduce come con la calce, arroventando il miscuglio in un tubo di vetro. Ma se la sostanza organica non è eccessivamente volatile, si può decomporla più comodamente in crogiuolini di platino sopra una lampada a doppia corrente. A tal fine si involge il corpo organico in un pezzo di carta, e si colloca nel fondo di un piccolo crogiuolo di platino, un poco più grande di un anello da cucire; indi si riempie intieramente il crogiuolo con flusso nero, si ricopre con un altro crogiuolo di maggior dimensione; si capovolge il crogiuolino già pieno, e si riempie lo spazio anulare interposto con lo stesso flusso nero; si ricopre finalmente il crogiuolo esterno col suo coperchio e si riscalda il tutto sopra una lampada ad alcool a doppia corrente. La figura quì riprodotta rappresenta la sezione dei due crogiuolini nella posizione che occupano rispettivamente, allorchè vengono situati sulla lampada a doppia cor-

(1) Di tale metodo è riportata una succinta descrizione a pag. 873 del 2º volume della Nuova Enciclopedia di Chimica. Dato che esso non trovasi altrove riferito, almeno per quanto è a nostra conoscenza, appare opportuno riprodurlo quì integralmente.

rente; m indica il posto che occupa la materia organica, f f′ f″, lo spazio tanto del crogiuolo esterno quanto dell'interno che resta pieno di flusso nero, c c′ il coperchio di platino con cui si ricopre il crogiuolo esterno. La fiamma che invade il fondo del crogiuolo, riscalda dapprima il flusso nero, che è più lontano dal luogo ove è situata la materia organica, sicchè questa ultima non comincia a decomporsi, se non quando tutto il flusso è arroventato. Da ciò si deduce che i prodotti gasosi derivanti dalla decomposizione della materia organica, essendo obbligati a passare sopra un miscuglio rovente di carbonato di potassa e di carbone, non può sfuggire la più piccola traccia del corpo alogeno.

La combustione ha luogo con la massima regolarità, e per essere certi che tutta la materia organica è distrutta, basta prolungare la esperienza finchè sia cessato lo sviluppo dei gas infiammabili, e la massa sia uniformemente arroventata, il che non richiede un intervallo maggiore di 8 a 10 minuti. Terminata l'operazione, si lasciano tranquillamente raffreddare i due crogiuoli, poi si introducono in una cassula di porcellana, vi si versa sopra dell'acqua calda, e si stempera la massa carbonosa, la quale dopo alcuni minuti di digestione, si pone sopra un filtro e si lava, prima con acqua pura, poi con acqua acidulata con acido nitrico, finchè il liquido filtrato non si intorbidi più in contatto del nitrato di argento. Si saturano con acido nitrico in piccolo eccesso le soluzioni riunite, si precipita per mezzo del nitrato di argento il cloro contenutovi, e si pesa il precipitato.

« La determinazione dei corpi alogeni col metodo anzidetto è molto più esatta di quella eseguita con la calce; ma un tal metodo non può applicarsi alle sostanze organiche azotate, perchè l'azoto di queste ultime si converte parzialmente in cianuro di po-

tassio e quando si satura il liquido con acido nitrico, si forma dell'acido idrocianico che viene precipitato dal nitrato di argento, e per consgeuenza il cloruro od il bromuro di argento che si ottengono, sono inquinati da grandi quantità di cianuro, che rende inesatta la determinazione ».

Quest'ultima grave restrizione indicata da Piria, grave perchè limiterebbe fortemente l'uso del metodo ora descritto per la determinazione degli alogeni, non ha più ragione di esistere ed il metodo stesso assume oggi importante carattere di applicazione generale (salvo per le sostanze troppo volatili o che riscaldate deflagrino vivacemente). Difatti esso può essere impiegato anche se la sostanza in esame è azotata, giacchè allo stato attuale la chimica analitica quantitativa non trova certo difficoltà nel dosare gli alogenuri in presenza di un cianuro (basti per ciò ricordare l'abbinamento dei due classici metodi argentometrici Liebig-Volhard).

Segue la lezione 9ª dedicata al calcolo delle formule e quindi con la lezione 10ª si inizia la parte descrittiva. Le relative lezioni si susseguono portando ciascuna il titolo qui sotto rispettivamente indicato:

10-11 - Alcool etilico; 12-13 - Alcoli; 14 - Aldeidi ed acidi grassi; 15 - Metamorfosi degli acidi grassi; 16 - Radicali contenenti arsenico, antimonio, bismuto; 17 - Alcoli poliatomici; 18 - Corpi grassi; 19 - Serie benzoica; 20 - Serie cuminica, cinnamica e salicilica; 21 - Acidi tartarico, malico, citrico e gallico; 22 - Glucosidi; 23 - Corpi derivati dall'ammoniaca; 24 - Fermentazioni; 25 - Zuccheri; 26 - Principi organizzati dai vegetabili; 27 - Principi organizzati dal regno animale; 28 - Bile ed urina.

Questo ordinamento seguito da Piria nella parte descrittiva della chimica organica non può certamente essere considerato dal punto di vista delle conoscenze immensamente più progredite che oggi si hanno al riguardo. A proposito delle possibili classificazioni da adottarsi in tal caso, nell'iniziare la parte descrittiva delle sue Lezioni, Piria così si esprime:

« Nello stato presente della chimica organica non è possibile disporre le diverse famiglie nell'ordine che debbono naturalmente occupare, ed in cui un giorno saranno ordinate. Si conoscono alcune di tali famiglie che sono tanto complete quanto

quelle dei corpi inorganici meglio studiati. Ve ne ha invece delle altre in cui appena si conosce qualche termine, e ve ne sono probabilmente moltissime che finora sono affatto sconosciute.

« Sebbene allo stato attuale della scienza sia presso a poco indifferente lo studiare le dette famiglie secondo il tale, o il tale altro ordine, pure a me sembra più utile il cominciare da quelle che sono meglio conosciute delle altre, perchè così facendo avremo una guida più sicura per esaminare gli altri corpi non ancora così bene studiati; e le deduzioni generali che dovremo stabilire fin da principio, si troveranno assicurate sopra basi più solide. Cominceremo adunque l'esame dei corpi organici dagli alcoli, e studieremo in primo luogo l'alcole comune, o spirito di vino, da cui è derivato il nome dell'intera famiglia » (¹).

Delle lezioni di descrittiva sovra indicate, trovasi riportata nel presente volume l'ultima parte della 13ª (p. 253-260), nella quale il Piria svolge acute considerazioni di chimica generale, dirette a mostrare le modalità secondo cui le molecole biatomiche di alcuni corpi semplici, reagendo fra loro, si decompongono reciprocamente.

Inoltre le due belle, dilettevoli conferenze sulle fermentazioni, riportate parimenti in questo volume, riproducono essenzialmente, sebbene in forma più accessibile, direi quasi popolare, quanto è esposto nella 24ª lezione, dedicata appunto alle fermentazioni. In questa lezione Piria crea il seguente paragone molto intuitivo (p. 479):

« L'azione della madre dell'aceto nel fenomeno dell'acetificazione è comparabile a quella del biossido di azoto nella fabbricazione dell'acido solforico.

Questo gas, combinandosi coll'ossigeno dell'aria, si converte

---

(¹) Ch. Gerhardt, nel suo classico Trattato di Chimica organica, pubblicatosi soltanto qualche anno prima di quello di Piria, dopo essersi intrattenuto sulle possibili classificazioni da adottarsi nella chimica organica, così, anche esso, conclude: « Il en résulta ce singulier mélange de classification qui subsiste encore aujourd'hui dans les traités de chimie organique. Ce manque d'unité dans la classification ne peut être imputé aux chimistes; il est le résultat logique de l'état de transition et de transformations propre à toute science à son début ». (Traité de chimie organique, I, 121, 1860).

in acido iponitrico, e quest'ultimo dal suo canto cedendo l'ossigeno all'acido solforoso, lo trasforma in acido solforico. Si riproduce per tal modo il biossido di azoto, il quale per un'azione simile alla prima si riconverte in acido iponitrico, e così via via, finchè tutto l'ossigeno dell'aria venga assorbito e tutto l'acido solforoso trasformato in acido solforico. Nella fermentazione acetica la madre dell'aceto fa l'ufficio del biossido d'azoto, l'alcole quello dell'acido solforoso, e l'acido acetico quello dell'acido solforico ».

Ma troppo ci dilungheremmo a soffermarci ancora dettagliatamente nell'indicare i pregi che offrono queste Lezioni di Chimica organica. Non dobbiamo peraltro dimenticare che esse non costituiscono un Trattato, nel vero senso di questa parola, come lo è, ad esempio quello contemporaneo di Gerhardt, ma sebbene un volume pubblicato per scopo didattico, destinato agli studenti e come tale difatti presenta i caratteri salienti di un'esposizione sintetica non disgiunta dalla più grande chiarezza.

Come ha osservato il Cossa, nella necrologia riportata nel presente volume, produce certamente impressione il constatare che in tali Lezioni, nelle quali il Piria tratta di argomenti come la salicina, l'asparagina, etc., che furono oggetto delle principali sue scoperte, il nome dell'Autore è affatto taciuto. E' propriamente così, ma mi sembra opportuno far rilevare anche che se Piria nelle sue Lezioni tace sempre il suo nome, non manca di ricordare quello di numerosi altri Autori e specialmente quello dei suoi valorosi allievi: Cannizzaro e Bertagnini. Perchè, ad esempio, Piria non esita a far conoscere agli studenti che è merito di Bertagnini l'avere scoperti i prodotti di addizione che danno le aldeidi con i bisolfiti alcalini e non indica poi il nome di chi ha rivelato la importantissima reazione dell'acido nitroso sui gruppi ammidico ed amminico? Così a pag. 373 Piria asserisce: « Quando si tratta con soluzione alcoolica di potassa l'essenza di mandorle amare, ha luogo una reazione particolare da cui ha origine un prodotto notevolissimo studiato dal Cannizzaro ed al quale questo chimico ha dato il nome di alcole benzoico », ma poche pagine più oltre la scoperta dell'acido salicilico permane anonima e così tutti i grandi risultati raggiunti dal

Piria con le sue ricerche sulla serie salicilica. Così, per citare fra i molti un ultimo punto, nella Lezione sui glucosidi, dove sono rammentate e spiegate la salicina, l'elicina, la populina, non figura mai il nome di Piria, ma vi è però ricordato quello del Deluca per alcune modeste, iniziali ricerche da questo compiute sulla ciclamina.

E' certamente un senso di alta, impressionante modestia che ha guidato il Piria. Le Lezioni di Chimica organica erano destinate ai suoi studenti, agli studenti da lui tanto assistiti ed amati, ed il suo animo rifuggiva dal comparire comunque verso di loro un elogiatore dell'opera propria. Grande educatore oltre che grande Maestro!

Ma in pari tempo si manifesta tutta la squisita bontà del suo animo nell'affettò paterno per i suoi valorosi allievi Cannizzaro e Bertagnini, che Egli, nelle sue Lezioni, non solo ricorda ovunque può, ma spesso circonda di elogi.

La breve prefazione di Piria alle sue Lezioni elementari di Chimica organica, così termina:

« Nel dare alla luce queste Lezioni ho mirato soltanto a far cosa utile ai giovani che seguono le mie lezioni di chimica organica e sotto questo aspetto oso sperare che, non ostante le sue imperfezioni, lo scopo non sia intieramente fallito ».

Di fronte a tante nobili e simpatiche manifestazioni di bontà e di modestia non possiamo non inchinarci in reverente omaggio al ricordo indimenticabile di questa insigne figura di scienziato e di patriota, carattere di acciaio, cuor d'oro, vero apostolo dell'insegnamento.

RAFFAELE PIRIA

Disegno di ARNALDO PIUTTI

RACCOLTA DEI LAVORI SCIENTIFICI

DI

RAFFAELE PIRIA

A CURA DI DOMENICO MAROTTA

RICERCHE SULLA SALICINA
(1838-1855)

Ricerche sulla salicina e i prodotti che ne derivano (*).

La salicina è una delle poche sostanze il cui studio abbia meno attirato l'attenzione dei chimici. Si sa che dopo la scoperta fattane da Leroux, Pelouze e Jules Gay-Lussac hanno fatto conoscere i risultati dell'analisi elementare di questa sostanza e che, quasi alla stessa epoca, Braconnot constatò alcune delle sue proprietà. Che io sappia essa non è stata oggetto di ricerche posteriori.

La difficoltà con cui la salicina si combina con altri corpi, è stata probabilmente la causa dell'oblio nel quale è rimasta questa sostanza fino all'epoca in cui ho iniziato questo lavoro. Infatti un corpo di cui non si possa determinare il peso atomico per mezzo di combinazioni ben definite, è lungi dal fare sperare che il suo studio possa condurre a risultati importanti.

Sono stato abbastanza fortunato di giungere fin dal principio a combinare la salicina con l'ossido di piombo. L'analisi di questa combinazione mi permise di stabilire la formula della salicina, sia allo stato libero che allo stato di combinazione. Questo primo passo m'incoraggiò a proseguire le mie ricerche nel campo che io credevo da principio molto sterile, ma che poi riconobbi essere molto fecondo in risultati nuovi e interessanti. Non mi lusingo che il mio lavoro sia sufficiente a completare lo studio della salicina; sono invece persuaso che tale argomento è ancora ben lungi dall'essere sviscerato. Il procedimento lungo e dispendioso che ho

---

(*) Annales de Chimie et de Physique, III serie, vol. LXIX, pag. 281 325 (1838).

dovuto usare per preparare l'idruro di salicile per mezzo del quale si ottengono i composti più interessanti che fanno oggetto di questo lavoro, mi ha impedito di preparare grandi quantità di prodotto, perciò, non ho potuto fare di ciascuno uno studio completo come avrei desiderato, data l'importanza dell'argomento.

Ma io spero di tornarvi sopra e di poter colmare le lacune che sono costretto a lasciare nella presente memoria.

Non potrei, senza mancare a un dovere di riconoscenza, tacere quanto io debba alla bontà di Dumas che mi ha permesso di eseguire questo lavoro nel suo laboratorio aiutandomi con i suoi benevoli consigli.

Salicina allo stato libero

Questa sostanza è bianca, cristallizzata in lamelle, solubile nell'acqua e nell'alcool, insolubile nell'etere, fusibile al disopra dei 100° ; non contiene azoto, non perde acqua per azione di una temperatura di 200°. L'acido solforico le comunica un bel colore rosso intenso: l'azione che esercitano su di essa gli acidi deboli, i corpi ossidanti, il cloro ecc. sarà descritta dettagliatamente nel corso della memoria.

La composizione elementare della salicina è stata determinata da Pelouze e Jules Gay-Lussac. Secondo questi chimici la salicina è composta di:

Carbonio	55,49
Idrogeno	6,38
Ossigeno	38,13
	100.00

Le analisi che ho fatto si accordano con quella. Eccone i risultati numerici:

	I.	II.	III.
Salicina adoperata	0,406	0,371	0,276
Acqua	0,233	0,214	0,160
Acido carbonico	0,817	0,738	0,554

Secondo tali dati, 100 parti di salicina contengono:

	I.	II.	III.
Carbonio	55,68	55,04	55,54
Idrogeno	6,36	6,39	6,43
Ossigeno	37,96	38,57	38,03
	100.00	100.00	100.00

Stabilito questo punto, passo immediatamente alla descrizione dei prodotti che derivano dall'azione dei vari corpi sulla salicina; e al primo posto metterò i corpi che si producono tutte le volte che si sottopone la salicina all'influenza di un corpo ossidante in condizioni particolari: dato che la loro storia è completamente indipendente da quella della salicina.

Alla fine della memoria non mancherò di occuparmi della discussione di alcune esperienze per mezzo della quali credo di essere giunto a stabilire la formula della salicina e il peso del suo equivalente.

Azione dei corpi ossidanti

Una delle più notevoli azioni che la chimica ci offra è senza dubbio quella esercitata da alcuni corpi ossidanti sulla salicina.

L'esame dei prodotti di tale reazione mi ha condotto a risultati completamente inaspettati.

Si sapeva secondo le esperienze di Doebereiner sulla produzione dell'acido formico, che la salicina, come il maggior numero delle sostanze organiche conosciute, dà acido formico e acido carbonico quando la si tratta col perossido di manganese e acido solforico diluito. Da parte mia, ho ottenuto lo stesso risultato. Ma facendo uso di un miscuglio di bicromato di potassa e di acido solforico come agente di ossidazione, oltre l'acido carbonico e l'acido formico che si ottengono come nel caso precedente, si produce una altra sostanza molto notevole che ha una grande simiglianza con gli olii essenziali. Chiamo questo corpo Idruro di salicile per ricor-

dare l'analogia intima che esiste fra di esso e l'essenza di mandorle amare che, secondo le belle ricerche di Liebig e Woehler, la maggior parte dei chimici sono d'accordo nel considerare come idruro di un radicale composto. Vedremo che l'idruro di salicile si comporta esattamente nello stesso modo col maggior numero di corpi e sono stato portato da ciò a considerare la sua composizione in modo analogo.

Salicile

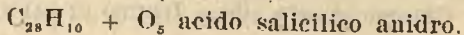
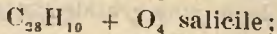
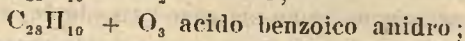
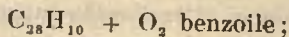
Con tale nome io indico un corpo finora sconosciuto allo stato libero, e che si comporta come un corpo semplice nelle sue combinazioni con i vari corpi. Come il benzoile esso forma delle combinazioni ben definite con l'idrogeno, l'ossigeno, il cloro, il bromo e inoltre con i metalli.

Il salicile ha per formula $C_{28}H_{10}O_4$, e le sue combinazioni si rappresentano tutte con un equivalente di salicile unito a un equivalente di un altro corpo.

Essendo il benzoile composto di $C_{28}H_{10}O_2$, si vede che tali due corpi non differiscono tra loro che per l'ossigeno. Si potrebbe considerare il salicile come un biossido di benzoile, oppure quei due radicali come due diversi gradi di ossidazione di un carburo di idrogeno che avrebbe per formula $C_{28}H_{10}$.

Si sa, infatti, che Dumas ha dettato una ipotesi alcuni anni fa secondo la quale il benzoile e l'acido benzoico anidro erano considerati come due ossidi di quel carburo di idrogeno ipotetico che egli chiamò benzogene. Il salicile e l'acido salicilico sarebbero due altri ossidi del benzogene. Il benzogene forma per conseguenza, secondo tale ipotesi, quattro combinazioni diverse con l'ossigeno; e sotto tale rapporto esso è paragonabile ai corpi semplici meglio conosciuti.

Ecco quale sarebbe la serie di tali ossidazioni:

$C_{28}H_{10} + O_2$ benzoile;
$C_{28}H_{10} + O_3$ acido benzoico anidro;
$C_{28}H_{10} + O_4$ salicile;
$C_{28}H_{10} + O_5$ acido salicilico anidro.

Idruro di salicile.

L'idruro di salicile grezzo si presenta sotto forma di un olio colorato in rosso più o meno intenso; il suo odore aromatico e piacevole somiglia un poco a quello dell'essenza di mandorle amare; una semplice distillazione basta per renderlo incolore. L'olio distillato è completamente incolore ma se lo si lascia a contatto dell'aria o in flaconi mal chiusi, ridiventa rosso. Del resto salvo il colore, le altre proprietà dell'olio non sono mutate dal contatto dell'aria; il suo sapore è caustico e aromatico come quello degli olii essenziali.

L'acqua ne discioglie una quantità abbastanza notevole, e la soluzione acquosa possiede l'odore e il sapore dell'olio stesso. Non ha azione sulla carta di tornasole; messo in contatto con i sali di perossido di ferro, vi produce una tinta violetto intenso. Tale colore, a riparo del contatto dell'aria, non subisce alcun cambiamento ma per azione dell'aria o di un acido, diviene di un giallo sporco. I sali di protossido di ferro e di qualunque altro metallo non hanno azione su una soluzione acquosa d'idruro di salicile.

L'alcoole e l'etere disciolgono l'idruro di salicile in tutte le proporzioni, l'acqua lo precipita. La sua densità è di 1,1731 alla temperatura di 13°,5; bolle a 196°,5 C. alla pressione di $0^m,760$.

L'idruro di salicile decompone i carbonati alcalini anche a freddo. Scaldato a debole calore, la decomposizione è molto manifesta; l'idruro viene ben presto disciolto e l'acido carbonico si svolge.

Gli alcali caustici messi in contatto con l'idruro di salicile, si combinano con esso. La combinazione avviene con uno sviluppo di calore, e il composto che ne deriva si separa dal liquido alcalino se questo era sufficientemente concentrato.

Il cloro e il bromo esercitano sull'idruro di salicile una reazione molto energica, accompagnata da una grande elevazione di temperatura e da uno sviluppo di acido idroclorico o idrobromico. La sostanza completa è trasformata in cloruro o bromuro di salicile.

Lo jodio si scioglie abbondantemente nell'idruro di salicile, senza agire su di esso nè a freddo nè a caldo.

L'acido nitrico concentrato l'attacca vivamente e lo cambia dapprima in un corpo giallo azotato, *nitrosalicile*, e poi in un acido che possiede la composizione e i principali caratteri dell'acido carbo-azotico. Questi due prodotti saranno descritti a parte.

Il seguente metodo è stato da me riconosciuto come il più vantaggioso per ottenere l'idruro di salicile. Si sciolgono in una quantità di acqua conveniente 4 parti di bicromato di potassa, e vi si aggiungono 3 parti di acido solforico concentrato ordinario. Da un'altra parte, si dispone una bevuta tubulata, munita di un recipiente circondato di acqua fredda; s'introduce nella bevuta la quantità di salicina sulla quale si vuole operare, con 6 volte il suo peso d'acqua, e si riscalda. Quando tutta la salicina è sciolta e che la soluzione sta per raggiungere il suo punto di ebollizione, vi si versa dal tubo della bevuta e a piccole porzioni, la soluzione di bicromato e di acido solforico. Ad ogni aggiunta si manifesta una viva reazione: il miscuglio si colora in verde per la produzione di solfato di cromo; nello stesso tempo distilla un'acqua lattiginosa che contiene idruro in sospensione. Col riposo l'idruro di salicile si deposita al fondo del recipiente, dal quale può esere ritirato con una pipetta.

Prima di entrare nei dettagli relativi alla composizione dell'idruro di salicile e dei suoi derivati, mi fermerò ancora un istante sulle circostanze che accompagnano la sua produzione.

Infatti non si può non essere colpiti dalla singolare differenza che si nota fra i prodotti dati dalla salicina sotto l'influenza dei vari corpi ossidanti. Come ho già detto, trattata con acido solforico e perossido di manganese, essa non dà che acido carbonico e formico. Lo stesso avviene di un miscuglio di perossido di piombo e acido solforico; mentre sostituendo il bicromato di potassa ai perossidi metallici, i prodotti della reazione sono ben altri.

Un esame attento delle condizioni in cui la salicina si trova nei due casi, conduce naturalmente a chiedersi se la presenza o l'assenza dell'acido libero potrebbe essere la causa che modifica la natura dei prodotti che ne derivano. Quando infatti si tratta la salicina con una soluzione di bicromato di potassa e di acido sol-

forico, tutti gli elementi della reazione trovandosi disciolti nello stesso liquido a misura che il bicromato è attaccato, si producono potassa e ossido di cromo che, nelle proporzioni indicate, si trovano in quantità sufficiente per neutralizzare l'acido solforico e anche al di là.

Ne risulta per conseguenza solfato di potassa e solfato di cromo che non possono esercitare alcuna azione sulla sostanza organica, e l'ossigeno allo stato nascente può essere considerato come il solo elemento che interviene nella reazione. Invece, nel caso in cui la salicina si ossida sotto l'influenza dei perossidi metallici e dell'acido solforico si comprende perfettamente che, per l'insolubilità del perossido usato, la reazione non può essere, per così dire, istantanea, e la salicina si trova durante tutta l'operazione sottoposta all'azione simultanea dell'ossigeno nascente e dell'acido libero che, come avrò occasione di mostrare, la converte in *saliretina* e in zucchero. Tali prodotti della decomposizione della salicina ossidandosi a loro volta, danno acido carbonico e acido formico. Così, si può spiegare tale differenza d'azione ammettendo che nel primo caso si ossida la salicina, e che nell'altro, l'ossigeno agisce sulla saliretina e lo zucchero.

Ecco le esprienze su cui mi baso per dedurre tale conclusione:

1° - L'azione che gli acidi liberi esercitano sulla salicina;

2° - Mi sono assicurato che la salicina non produce la minima traccia di idruro di salicile quando la si tratta con una soluzione di bicromato di potassa e acido solforico;

3° - Se si distilla un miscuglio di salicina, di bicromato di potassa e acido solforico, come per preparare l'idruro, con la precauzione di mettere più acido di quello che serva per formare composti neutri con i prodotti della decomposizione del bicromato, si ottengono appena tracce d'idruro di salicile e qualche volta nulla. Nello stesso tempo, si scorge la saliretina prodotta galleggiare sul liquido. A partire da tale epoca è impossibile ottenere la minima quantità di prodotto.

L'idruro di salicile, come l'indica il nome, ha una composizione tale che si può considerare come una combinazione di salicile con un equivalente d'idrogeno. La composizione essendo di $C_{28}H_{10}O_4$, quella dell'idruro diviene $C_{28}H_{12}O_4$.

Ho fatto quattro analisi per combustione con l'ossido di rame su prodotti perfettamente anidri. Per avere l'idruro in questo stato, l'ho prima rettificato sul cloruro di calcio fuso durante ventiquattro ore. L'olio decantato è stato distillato, e quando circa la metà del prodotto era passata, si è raccolta a parte l'altra metà. Su questa ultima ho fatto le analisi seguenti:

	I.	II.	III.	IV.
Idruro di salicile . .	0,445	0,474	0,409	0,361
Acqua	0,195	0,209	0,180	0,165
Acido carbonico . . .	1,117	1,185	»	0,906

Questi dati tradotti in centesimi danno:

	I.	II.	III.	IV.
Carbonio	69,45	69,11	»	69,44
Idrogeno	4,86	4,89	4,88	5,07
Ossigeno	25,69	26,00	»	25,49
	100,00	100,00	»	100,00

Il calcolo darebbe:

C_{28}	1070,16	69,26
H_{12}	74,88	4,84
O_4	400,00	25,90
	1545,04	100,00

Secondo ciò, l'idruro di salicile è isomero con l'acido benzoico idrato.

Per sapere se allo stato di vapore, questi due corpi presenterebbero una condensazione diversa, ho preso la densità del vapore col procedimento di Dumas.

Ecco i dati di questa esperienza:

Eccesso di peso del pallone pieno di vapore su quello
del pallone pieno d'aria g.0,421
Volume del pallone in centimetri cubi 233
Temperatura del vapore segnata dal termometro a mercurio 230° C. corrispondente a . . . . 225°
del termometro ad aria:
Temperatura atmosferica . . . . 13°
Pressione 0m,764
Aria rimasta col vapore 0,0

Densità del vapore 4,276.

La densità che Dumas e Mitscherlich, ciascuno da parte loro hanno trovato per il vapore dell'acido benzoico idrato, è esattamente la stessa di quella che ho trovato io per l'idruro di salicile. Ogni volume di vapore di quest'ultimo corpo contiene:

7 vol.	vapore di carbonio . . .	=	2,9512
3 »	idrogeno	=	0,2064
1 »	ossigeno	=	1,1026
	1 vol. idruro di salicile	=	4,2602

come l'acido benzoico cristallizzato.

La chimica presenta pochi casi di una isomeria così perfetta, in cui due sostanze completamente distinte hanno la stessa composizione elementare lo stesso peso atomico e la stessa condensazione dei loro elementi allo stato di vapore. Vedremo anche che le combinazioni che risultano dall'unione di salicile con le basi hanno la stessa composizione dei benzoati corrispondenti supposti anidri.

Si sa che seguendo una delle teorie più generalmente accettate dai chimici, l'acido benzoico è considerato come l'ossido di un radicale composto, il benzoile. Questo modo di considerare la disposizione molecolare dei suoi elementi, concorda mirabilmente con l'insieme delle sue reazioni e spiega la stabilità notevole di cui gode questo corpo sotto l'influenza degli agenti più energici. Lo-

idruro di salicile invece prova profonde alterazioni da parte di un gran numero di corpi, da cui risultano composti nuovi ma d'una composizione ben definita e legata da relazioni semplici con quella dell'idruro di salicile.

Questo non entra in combinazione diretta con altri corpi. Il cloro, il bromo, gli ossidi metallici, agendo su di esso tolgono un equivalente di idrogeno; e un equivalente di cloro, di bromo o di metallo entrando al suo posto, si aggiunge agli altri elementi dell'idruro. Nell'idruro di salicile, vi è per conseguenza un equivalente di idrogeno che può essere sostituito da un equivalente di un altro corpo, e un'altra parte che rimane sempre invariabile e che entra in moltissime combinazioni. Quest'ultima ho considerato come un radicale composto analogo al benzoile o piuttosto al cianogeno, e per ricordare la sua origine, l'ho chiamato *salicile*.

L'idruro di salicile sarebbe una combinazione del salicile con un equivalente di idrogeno, e avrebbe per formula $C_{28}H_{10}O_4 + H_2$. Questo corpo è un vero idracido a radicale composto, come l'acido idrocianico. Gli ossidi metallici agiscono su di esso esattamente nello stesso modo. Un equivalente di idrogeno dell'idruro toglie l'ossigeno dell'ossido, e ne risulta una combinazione del salicile col metallo. Ora si comprende perchè l'isomeria che esiste fra l'acido benzoico e l'idruro di salicile continua nelle loro combinazioni saline, o in altri termini, perchè i benzoati anidri sono isomeri con i saliciluri metallici corrispondenti $C_{28}H_{10}O_3 + MO$ essendo $= C_{28}H_{10}O_4 + M$.

Da cui risulta che l'idruro di salicile è per l'acido benzoico idrato ciò che l'acido ossalico $C_4O_4 + H_2$, nel modo di vedere di Dulong, è per lo stesso corpo come è considerato oggi, $C_4O_3 + H_2O$.

Saliciluri metallici

Saliciluro di potassa. — Ci si può procurare questa combinazione con la più grande facilità. Basta, perciò, mescolare l'idruro di salicile con una soluzione molto concentrata di potassa presso a poco a 45° B. Agitando il miscuglio con un'asticciola di vetro,

l'olio si rapprende in una massa gialla cristallina che si separa dal liquore alcalino in eccesso. Si filtra, si asciuga rapidamente in carta e si discioglie in una piccola quantità di alcool anidro a caldo. Col raffreddamento della soluzione, il saliciluro cristallizza in pezzi quadrati di una grande regolarità.

Il saliciluro di potassa è di un bel colore giallo oro: è grasso al tatto, molto solubile nell'acqua e nell'alcool e dotato di una reazione alcalina. Se è molto secco non si altera a contatto dell'aria; ma allo stato umido, in pochi minuti comincia a coprirsi di macchie prima verdi e poi nere. Questa alterazione si propaga presto a tutta la massa che finisce col divenire nera come il nerofumo. Avrò occasione di tornare più tardi sulla natura di questa alterazione.

L'acido carbonico non altera il saliciluro di potassa, nè allo stato secco nè allo stato umido. Ma il maggior numero degli altri acidi lo decompongono mettendo l'idruro di salicile in libertà. La sua soluzione acquosa è colorata in violetto scuro dai sali di perossido di ferro, senza dare precipitato. Essa è precipitata in giallo dai sali di piombo, d'argento, di protossido e di perossido di mercurio, di manganese, di barite, ecc.

Il saliciluro di potassa contiene una certa quantità di acqua di cristallizzazione di cui non si giunge a privarla senza decomporlo in parte. L'acqua che si libera quando si riscalda il saliciluro di potassa è sempre accompagnata da un poco di idruro di salicile. Questa circostanza non mi ha permesso di determinare con rigore la sua acqua di cristallizzazione.

Il saliciluro di potassa allo stato anidro deve essere composto di un equivalente di salicile e di un equivalente di metallo. Infatti, per doppia decomposizione, dà dei saliciluri insolubili che hanno quella composizione e il liquore che resta è prefettamente neutro alla carta.

Saliciluro d'ammonio. — Mettendo l'idruro di salicile in contatto con l'ammoniaca concentrata, il tutto si rapprende in una bella massa gialla, cristallina, poco solubile nell'acqua. Facendo giungere del gas ammoniaco sull'idruro, gli stessi fenomeni si manifestano. In quest'ultimo caso, il saliciluro di ammonio si presenta sotto forma di aghi gialli. Questo composto esposto nel

vuoto ed anche all'aria libera, si distrugge con la più grande rapidità. Si libera ammoniaca e l'olio è messo in libertà. Per tale circostanza non ho determinato la sua composizione con l'analisi diretta. Ma si potrebbe dedurla dal volume di gas ammoniaco che è assorbito da un peso conosciuto di idruro.

Saliciluro di bario. — Si può preparare questo sale per doppia decomposizione versando una soluzione di cloruro di bario in una soluzione concentrata di saliciluro di potassa. Il saliciluro di bario precipita in polvere cristallina di un bel color giallo. Un altro processo consiste a saturare a caldo una soluzione di barite con idruro di salicile; il saliciluro di bario cristallizza col raffreddamento del liquore in aghi gialli. E' poco solubile nell'acqua sopratutto a freddo.

I. 0,522 saliciluro di bario hanno dato 0,292 solfato di barite.

Da un'altra parte:

0,650 dello stesso hanno prodotto per combustione 0,200 acqua e 0,898 acido carbonico.

Secondo tali dati, questo sale è composto:

		teoria	analisi
C_{28}	1700,16	40,93	41,15 [1]
H_{14}	87,36	3,34	3,41
O_6	600,00	22,96	22,57
Ba	856,88	32,77	32,87
	2614,40	100,00	100,00

Secondo tale composizione il saliciluro di bario conterrebbe due atomi di acqua di cristallizzazione. Per assicurarmene in modo diretto, ho determinato la perdita che il sale prova riscaldandolo fino a 160° in corrente d'aria secca per mezzo dell'apparecchio di Liebig.

---

(1) La quantità di carbonio data dall'analisi non è che di 38,22 ma bisogna aggiungere a questa quantità quella che è trattenuta dalla barite allo stato di carbonato. Questa ultima essendo uguale a 2,23, il totale di carbonio diventa 41,15.

1,37 saliciluro di bario, seccato come si è detto, hanno perduto 0,110. Ciò che dà per cento:

		teoria	*analisi*
$C_{28}H_{10}O_4 + Ba$ =	2389,44	91,4	91,2
2 Aq =	224,96	8,6	8,8
	2614,40	100,00	100,00

Saliciluro di rame. — Il miglior processo per ottenerlo consiste nell'agitare l'idrato di rame recentemente precipitato in una soluzione di idruro di salicile in eccesso. Appena l'idrato di rame tocca la soluzione, il suo colore cambia e diviene un bel verde prato. Si getta su di un filtro la combinazione, la si lava con un po' di alcool e la si dissecca a bagno maria. In questo stato, il saliciluro di rame si presenta sotto forma di una polvere verde, leggerissima di sapore ramoso e aromatico poco sensibile, insolubile nell'acqua e nell'alcool. Scaldandolo su di una lamina di platino a contatto dell'aria si liberano vapori bianchi abbondanti di cui una parte, condensandosi sulle parti fredde della sostanza, forma un sublimato cristallino che si compone di piccolissime pagliuzze dotate di un riflesso iridato.

Un primo prodotto ha dato per

I. 0,326 sostanza, 0,082 ossido di rame; 0,466 dello stesso sostanza hanno dato 0,144 acqua e 0,939 acido carbonico.

Ecco i dati analitici di un secondo prodotto:

II. 0,310 sostanza hanno lasciato 0,079 ossido di rame; 0,466 sostanza hanno dato 0,144 acqua e 0,925 acido carbonico.

Questi numeri conducono alla seguente formula:

		Teoria	*Esperienza*	
			I.	II.
C_{28}	1070,16	55,50	55,75	54,94
H_{10}	62,40	3,24	3,47	3,42
O_4	400,00	20,74	20,70	21,30
Cu	395,70	20,52	20,08	20,34
	1928,26	100,00	100,00	100,00

Acido salicilico o ossido di salicile

Il solo processo col quale sono riuscito a preparare questo corpo, consiste nello scaldare l'idruro di salicile con eccesso di potassa. Il miscuglio diviene, al principio, d'un rosso bruno; ma poi il tutto si decolora quasi completamente. Nello stesso tempo si sviluppa molto gas idrogeno, come avviene per l'idruro di benzoile trattato nello stesso modo. Appena finito lo sviluppo di idrogeno, si toglie la massa dal fuoco, la si discioglie nell'acqua e vi si versa acido idroclorico finchè ve ne sia un leggero eccesso nel liquore. L'acido salicilico si precipita subito in fiocchi cristallini che hanno tutta l'apparenza dell'acido benzoico. Sciogliendolo nell'acqua calda, lo si ottiene perfettamente bianco e cristallizzato col raffreddamento del liquido.

L'acido salicilico è poco solubile nell'acqua fredda, molto più solubile nell'acqua calda, solubilissimo nell'alcool e nell'etere. E' volatile senza decomporsi, e lo si sublima con la maggiore facilità. In questo stato, cristallizza in lunghi aghi e somiglia molto allo acido benzoico sublimato.

Ha un sapore un poco dolciastro che irrita la gola, arrossa energicamente la carta di tornasole e decompone i carbonati alcalini con sviluppo di acido carbonico.

L'acido solforico concentrato, messo a contatto dell'acido salicilico, non l'altera a freddo. A caldo, il miscuglio annerisce e si sviluppa acido solforoso.

L'acido nitrico concentrato non altera l'acido salicilico a freddo; ma appena si scalda il miscuglio si manifesta una reazione molto energica, accompagnata da sviluppo di vapori intensi. Il liquore è fortemente colorato in giallo al principio, ma dopo poco tempo assume un colore giallo pallido. Evaporato fino a consistenza sciroppoṣa, era quasi incolore. Col riposo, ha lasciato depositare piccoli cristalli gialli di sapore assai amaro. La loro soluzione acquosa aveva un tono di colore molto più intenso della sostanza solida. Questo prodotto dell'azione dell'acido nitrico sull'acido salicilico mi è parso identico all'acido che si ottiene trattando nello stesso modo l'idruro di salicile. La piccola quantità di so-

stanza sulla quale ho operato non mi ha permesso di decidere tale punto.

L'acido salicilico contiene un atomo di acqua di cui lo si priva combinandolo con le basi. La sua formula è per conseguenza $C_{28}H_{10}O_5 + H_2O$.

Ecco del resto i risultati dell'analisi di tale corpo:

I. 0,307 acido cristallizzato danno 0,122 acqua e 0,678 acido carbonico.

II. 0,350 dello stesso produssero 0,140 acqua e 0,775 acido carbonico.

Ciò che dà in centesimi:

		Teoria	*Esperienza* I.	*Esperienza* II.
C_{28}	1070,16	61,32	61,10	61,27
H_{12}	74,88	4,29	4,41	4,43
O_6	600,00	34,39	34,43	34,33
	1745,04	100,00	100,00	100,00

Ho preparato il salicilato d'argento facendo digerire l'ammoniaca con acido salicilico a calore di ebollizione. Dopo che tutto l'eccesso di ammoniaca fu cacciato, si precipitò il liquore col nitrato d'argento neutro; il salicilato di argento precipitò sotto forma di una polvere bianca insolubile. Dopo averla frantumata, si seccò a bagno maria. Ecco i risultati dell'analisi:

0gr,420 salicilato d'argento hanno dato 0,079 di acqua e 0,530 di acido carbonico.

0,307 dello stesso hanno lasciato 0,133 di argento metallico.

Tali dati conducono alla seguente composizione:

		Teoria	*Analisi*
C_{28}	1070,16	34,70	34,91
H_{10}	62,40	2,02	2,09
O_5	500,00	16,22	16,43
AgO	1451,51	47,06	46,57
	3084,17	100,00	100,00

Alterazione del saliciluro di potassa umido a contatto dell'aria, e acido melanico

Ho già avuto occasione di dire che quando si abbandona il saliciluro di potassa un po' umido a contatto dell'aria, esso si altera subito coprendosi di macchie che sono dapprima verdi e divengono poi completamente nere. Dopo tre o quattro giorni tutta la massa è divenuta nera. Se si fa l'esperienza in una provetta piena di ossigeno, si vede il mercurio salire a misura che la reazione avanza, e l'ossigeno finisce collo sparire completamente senza che si formi altro gas. In un gas che non contiene ossigeno, tale trasformazione non avviene. Essa è ugualmente nulla quando il gas e la sostanza sono molto secchi. Perchè la reazione si manifesti, bisogna di tanto in tanto inumidire la massa con qualche goccia di acqua.

Quando l'alterazione è compiuta, la sostanza presenta lo aspetto di una massa carbonosa. Trattandola a più riprese con acqua, resta una polvere nera che somiglia al nero fumo. Tale polvere è insipida, insolubile nell'acqua, molto solubile nell'alcool, l'etere e le soluzioni di alcali caustici. Gli acidi versati in una soluzione alcalina di tale sostanza ne precipitano la sostanza nera con le sue proprietà. Essa decompone i carbonati alcalini con sviluppo di acido carbonico. Riscaldata su di una lamina di platino, brucia senza fiamma e senza lasciare residuo. Chiamo tale sostanza *acido melanico,* dato il suo colore. Ho preparato il melanato d'argento facendo digerire l'ammoniaca su di un eccesso di acido melanico, e precipitando la soluzione ammoniacale col nitrato d'argento perfettamente neutro. Il melanato d'argento precipita sotto forma di un deposito nero e pesante. Tale sale ho, di preferenza, analizzato per stabilire la composizione dell'acido melanico. Ecco i numeri che ho ottenuto:

0,500 melanato d'argento hanno dato 0,088 acqua e 0,500 acido carbonico.

0,200 dello stesso hanno lasciato 0,096 d'argento.

La composizione del melanato d'argento, calcolata secondo tali dati, si accorda con la formula $C_{20}H_8O_5 + AgO$.

Infatti si ha:

		Teoria	*Esperienza*
C_{20}	764,40	27,63	27,67
H_8	49,92	1,71	1,95
O_5	500,00	18,18	18,82
AgO	1451,61	52,48	51,56
	2765,93	100,00	100,00

L'acido libero ha dato:

I. 0,350 sostanza, 0,127 acqua e 0,722 acido carbonico.

II. 0,325 sostanza, 0,674 acido carbonico.

Da cui si hanno per cento parti:

		Teoria	*Esperienza* I.	II.
C_{20}	764,40	58,16	57,08	57,40
H_8	49,92	3,80	4,01	»
O_5	500,00	38,04	38,91	»
	1314,32	100,00	100,00	

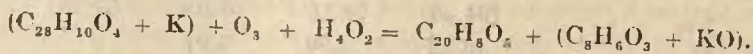
Per conoscere ciò che erano divenuti gli altri elementi del saliciluro di potassa, ho esaminato la soluzione acquosa proveniente dal trattamento della massa carbonosa con acqua.

Essa è perfettamente neutra alla carta. Evaporata lascia un residuo salino quasi completamente bianco, deliquescente che, bruciato su una lamina di platino, dà carbonato di potassa. Tale soluzione non viene precipitata nè con i sali di calcio, nè con i sali di barite, nè con l'acetato di piombo.

Il nitrato d'argento e il protonitrato di mercurio vi originano un precipitato bianco fioccoso. Secondo tali saggi risulterebbe che

essa contiene acetato di potassa. Per scartare ogni incertezza, ho mescolato una parte di tale soluzione con acido solforico in leggero eccesso. Il miscuglio fu distillato fino ai quattro quinti, circa. Il liquore distillato aveva un debole odore di aceto; vi si aggiunse idrato di barite in eccesso. L'eccesso di barite fu precipitato con una corrente di acido carbonico. La soluzione, dopo aver bollito per alcuni minuti, fu evaporata. Rimase una massa salina che aveva tutti i caratteri dell'acetato di barite. Trattando questa massa con acido solforico concentrato, si sono sviluppati abbondanti vapori di acido acetico.

Da tutto ciò che precede, risulta che con l'alterazione del saliciluro di potassa all'aria, si producono acido melanico e acetato di potassa. D'altra parte, poichè la quantità di acido acetico prodotta si trova proprio nel rapporto per formare un sale neutro con la potassa, ne risulta che per ogni atomo di saliciluro di potassa, si produce un atomo di acido acetico. Se a un atomo di saliciluro di potassa si aggiungono tre atomi di ossigeno e gli elementi di due atomi di acqua, si ha un atomo di acido melanico e un atomo di acetato di potassa. Ecco l'equazione che esprime tale reazione:

$$(C_{28}H_{10}O_4 + K) + O_3 + H_4O_2 = C_{20}H_8O_5 + (C_8H_6O_3 + KO).$$

Cloruro di salicile

Facendo giungere una corrente di gas cloro nell'idruro di salicile a freddo, si manifesta una reazione molto energica, accompagnata da uno sviluppo abbondante di acido idroclorico. Il liquido si scalda molto e assume una tinta giallastra. Facendolo raffreddare dopo cessato tutto lo sviluppo dei vapori di acido idroclorico, il tutto si rapprende in una massa cristallina un po' giallastra. Sciogliendo tale massa nell'alcool, si ottiene il cloruro di salicile perfettamente puro e incolore sotto forma di lastre rettangolari, di aspetto madreperlaceo.

Il cloruro di salicile è insolubile nell'acqua e negli acidi, solu-

bile invece, nell'alcool, l'etere e gli alcali fissi. In quest'ultimo caso, la soluzione si presenta fortemente colorata in giallo. Gli acidi versati in questa soluzione ne precipitano il cloruro di salicile inalterato. A questo riguardo, esso differisce completamente dal cloruro di benzoile che, nelle stesse circostanze, si converte immediatamente in acido benzoico. Il cloruro di salicile non è neppure decomposto da una ebollizione lungamente prolungata con una soluzione molto concentrata di potassa. Prova ne è che se si versa in questa soluzione acido nitrico puro, si precipita cloruro di salicile, e nel liquore filtrato, non si trova cloruro di potassa quando vi si aggiunge nitrato di argento.

Il cloruro di salicile scaldato su di una lamina di platino fonde prima in un liquido incolore e si volatizza. Se si infiamma il vapore questo brucia con una fiamma verde ai lati. Scaldato in vaso chiuso, si volatizza quasi senza residui e si condensa nelle parti fredde sotto forma di un sublimato bianco come la neve, composto da lunghi aghi. L'acido solforico scioglie il cloruro di salicile a freddo in un liquido giallo, l'acqua lo precipita. Ha un sapore piccante e un odore spiacevole tutto particolare.

Ecco i risultati delle analisi di tale corpo:

I. 0,456 cloruro di salicile hanno dato 0,133 acqua e 0,892 acido carbonico.

II. 0,500 dello stesso hanno prodotto 0,156 acqua e 0,372 acido carbonico.

III. 0,400 dello stesso hanno fornito 0,116 acqua e 0,778 acido carbonico.

Questi numeri tradotti in centesimi danno:

	I.	II.	III.
Carbonio	54,12	53,78	53,82
Idrogeno	3,24	3,46	3,21
Ossigeno } Cloro }	42,64	42,76	42,97
	100,00	100,00	100,00

Per determinare il cloro, si decompose il cloruro di salicile, facendone passare il vapore su una colonna di calce scaldata alla fiamma.

I. 0,645 di cloruro di salicile hanno dato 0,591 di cloruro d'argento.

II. 0,600 dello stesso hanno dato 0,536 cloruro d'argento.

Ciò che dà per cento parti di cloruro di salicile:

Cloro: I. 22,60; II. 22,04.

La sua composizione calcolata sarebbe:

C_{28}	1070,16	54,18
H_{18}	62,40	3,16
O_4	400,00	20,25
Ch_2	442,65	22,41
	1975,21	100,00

Il cloruro di salicile si combina direttamente con gli alcali e gli ossidi metallici. La combinazione con la potassa si ottiene sciogliendo il cloruro di salicile a caldo nella minima quantità possibile di una soluzione di potassa a 45° B. Col riposo della soluzione, la combinazione cristallizza in pagliette rosse raggruppate in masse radiate.

Il composto baritico si ottiene per doppia decomposizione per mezzo della combinazione precedente. Esso ha l'aspetto di una polvere gialla cristallina e sembra composto secondo la formula $C_{28}H_{10}O_4Ch_2 + BaO$.

Ecco alcuni risultati analitici che si accordano con tale composizione:

Un primo prodotto ha dato per

I. 0,765 sostanza, 0,372 solfato di barite

1,032 sostanza, 0,627 cloruro d'argento

Un altro prodotto per

II. 0,421 di sostanza, dette 0,204 solfato di barite.

Ciò che fa in centesimi:

		Teoria	Esperienza I.	Esperienza II.
C_{28}	1070,16	36,50	»	»
H_{10}	62,40	2,12	»	»
O_4	400,00	13,66	»	»
Ch_2	442,65	15,09	14,98	»
Ba	956,88	32,63	31,91	31,94
	2932,09	100,00		

L'ammoniaca non sembra combinarsi direttamente col cloruro di salicile; ma esercita su di esso un'azione molto notevole che descriverò a parte.

Bromuro di salicile

Il bromuro di salicile si prepara mettendo il bromo a contatto con l'idruro di salicile. Il miscuglio si riscalda e si sviluppa molto acido idrobromico. Col raffreddamento, il tutto si rapprende in massa cristallina che si purifica facendola cristallizzare nell'alcool. Il bromuro di salicile cristallizza in piccoli aghi completamente incolori. Le sue proprietà non differiscono affatto da quelle del cloruro di salicile ed esso si comporta esattamente nello stesso modo con gli alcali fissi e con l'ammoniaca.

Per l'analisi elementare, ho trovato che

I. 0,500 di bromuro di salicile danno 0,117 acqua e 0,765 acido carbonico.

II. 0,400 bromuro di salicile danno 0,089 acqua e 0,608 acido carbonico.

Secondo tali dati, cento parti di bromuro contengono:

	I.	II.
Carbonio	42,33	42,05
Idrogeno	2,59	2,47
Ossigeno / Bromo	55,08	55,48
	100,00	100,00

D'altra parte:

0,582 bromuro di salicile hanno dato 0,539 bromuro d'argento. Ciò che fa su cento parti:

Bromo 38,88.

Il calcolo darebbe:

C_{28}	1070,16	42,62
H_{10}	62,40	2,48
O_4	400,00	15,94
Br_2	978,31	38,96
	2510,87	100,00

Azione dell'ammoniaca sul cloruro e il bromuro di salicile

E' noto, secondo le ricerche di Voehler e Liebig, che con l'azione del gas ammoniaco secco sul cloruro di benzoile, si producono idroclorato di ammonio e un composto azotato, la benzamide, che può rappresentarsi come una combinazione del benzoile col corpo Az_2H_2 che si trova nell'ossamide e in parecchi composti dello stesso ordine. L'analogia che esiste fra le combinazioni del salicile e quelle del benzoile mi fece sperare che il gas ammoniaco agendo sul cloruro di salicile avrebbe prodotto un corpo di una composizione corrispondente. Lo studio di tale reazione, che io avevo iniziato in tale ordine di idee, mi condusse a risultati completamente inaspettati.

Quando si fa passare una corrente di gas ammoniaco secco sul cloruro di salicile ugualmente secco, il gas è assorbito e il cloruro si colora in giallo. In pochissimo tempo viene convertito in una massa gialla resinoide. Nello stesso tempo, si condensa dell'acqua sotto forma di rugiada nella parte del tubo dal quale il gas si libera. Perchè la reazione sia completa, bisogna di tanto in tanto ritirare la massa, frantumarla e sottoporla di nuovo alla

azione del gas ammoniaco. Finito tale trattamento si ritira la massa gialla, la si discioglie nell'alcool anidro, o meglio ancora, nell'etere caldo e anidro. Col raffreddamento si ottengono bei cristalli gialli a riflessi iridati. Chiamo *clorosamide* il corpo così purificato. Se prima di sottoporlo alla cristallizzazione lo si lava con acqua fredda, non si giunge a togliere l'idroclorato di ammonio e il liquore acquoso non ha azione sul nitrato d'argento. Ho analizzato la sostanza grezza e il prodotto purificato per cristallizzazione e i risultati dell'analisi si confondono. Da cui si può concludere che il corpo che risulta dall'azione del gas ammoniaco sul cloruro di salicile è un composto omogeneo e umido. Risulta che l'ammoniaca toglie ossigeno al cloruro di salicile e non cloro, perchè si produce acqua e non idroclorato di ammoniaca. Tale fatto è in contraddizione col grado conosciuto delle affinità relative del cloro e dell'ossigeno per l'idrogeno; e al primo momento non ho esitato ad attribuirlo a un errore di osservazione proveniente da una essicazione imperfetta delle sostanze adoperate. Così, ho ripetuto parecchie volte l'esperienza citata moltiplicando le precauzioni per scartare ogni incertezza proveniente dalla presenza dell'acqua igroscopica. Il cloruro di salicile è stato disseccato per ventiquattro ore nel vuoto della macchina pneumatica vicino ad una capsula contenente acido solforico. L'ammoniaca non arrivava alla sostanza che dopo aver traversato un lungo tubo pieno di potassa caustica in pezzi. Il risultato dell'esperienza è sempre stato lo stesso: si produsse come nel primo caso, acqua e clorosamide.

La clorosamide è una sostanza gialla cristallizzata in pagliuzze, insipida quasi insolubile nell'acqua. Con tutto ciò questo liquido diviene giallo dopo essere rimasto con essa. E' solubile nell'alcool e nell'etere, sopratutto a caldo. L'alcool anidro la discioglie senza alterarla; ma l'alcool acquoso e caldo ne libera ammoniaca.

La clorosamide possiede inoltre la proprietà di rigenerare i corpi dai quali è stata prodotta; cioè l'ammoniaca e il cloruro di salicile appropriandosi gli elementi dell'acqua. Per operare questa trasformazione, basta riscaldarla in un liquore acido o alcalino. Operando in un tubo tappato, piuttosto lungo si produce nel primo

caso un sale ammoniacale, e il cloruro di salicile si condensa sotto forma di un sublimato cristallino nelle parti superiori del tubo. Nell'altro, si libera ammoniaca, e il cloruro di salicile resta combinato con l'alcali.

Facendo l'analisi della clorosamide si ha:

I. 0,532 di clorosamide hanno prodotto 0,165 acqua e 1,080 acido carbonico.

Ciò che fa in centesimi:

Carbonio	. . . . .	56,17
Idrogeno	. . . . .	3,43
Ossigeno Azoto Cloro	. . . . .	40,27
		100,00

L'azoto è stato determinato col noto processo di Dumas. Nelle due esperienze che riporto ho constatato l'assenza del deutossido di azoto nel gas misurato:

I. 0,600 di clorosamide hanno prodotto 33,5 centimetri cubi di gas saturo di umidtà a 15° alla pressione $0^m,752$.

II. 0,600 idem. hanno dato 33 centimetri cubi di gas saturo di umidità a 15°,5 alla pressione $0^m,751$.

100 parti contengono secondo tali dati:

Azoto: I. 6,50; II. 6,39.

Per il cloro:

I. 0,600 sostanza hanno dato 0,522 cloruro d'argento.

Ciò che corrisponde a:

Cloro 22,69.

La formula che si accorda meglio con tale composizione è la seguente:

C_{28}	1070,16	56,52
H_{10}	62,40	3,30
O_2	200,00	10,57
$Az_{4/3}$	118,00	6,23
Cb_2	442,65	23,38
	1893,21	100,00

L'ammoniaca agisce sul bromuro di salicile esattamente come sul cloruro, ne risulta acqua e *bromosamide,* la cui composizione è corrispondente a quella della clorosamide. Queste due sostanze si somigliano talmente per i loro caratteri e per le loro reazioni che sarebbe impossibile distinguerle se non con l'analisi. Sarebbe superfluo insistere sulle sue proprietà. Tutto ciò che è stato detto sui caratteri e le reazioni della clorosamide si applica senza restrizione all'altra. Passo per conseguenza alla sua composizione:

I. 0,317 bromosamide hanno dato 0,077 acqua e 0,499 acido carbonico.

II. 0,500 idem. hanno prodotto 0,120 acqua e 0,787 acido carbonico.

D'altra parte:

0,800 bromosamide hanno prodotto 0,762 bromuro d'argento.

0,504 dello stesso dettero 21,5 centimetri cubi di gas azoto saturo d'umidità a 13°,5 e alla pressione 0^m,759.

Tali dati conducono alla formula $C_{28}H_{10}O_2Az_{4/3}Br_2$. Si ha infatti in centesimi:

		Teoria	Esperienza I.	Esperienza II.
C_{28}	1070,16	44,06	43,56	43,55
H_{10}	62,40	2,56	2,69	2,66
O_2	200,00	8,25	8,68	»
$Az_{4/3}$ . . .	118,00	4,86	5,07	»
Br_2	978,31	40,27	40,00	»
	2428,87	100,00	100,00	

Salicina combinata

Ho fatto un gran numero di tentativi per combinare la salicina con un corpo di peso atomico conosciuto, allo scopo di poter stabilire sulla composizione della combinazione il peso atomico della salicina stessa. Risulta dalle mie esperienze che gli acidi, l'ammoniaca come pure gli ossidi della maggior parte dei metalli non si combinano con la salicina.

Di tutti i corpi che ho provato, l'ossido di piombo è il solo che possa unirsi direttamente con la salicina.

Per ottenere questo composto, ho versato alcune goccie di ammoniaca in una soluzione concentrata e calda di salicina. Poi ho aggiunto a goccie acetato di piombo tribasico, che causò un precipitato bianco voluminoso. Ho sospeso l'aggiunta del sale di piombo quando circa la metà della salicina era precipitata. Il deposito, raccolto su un filtro e lavato a riparo dell'aria con acqua precedentemente bollita, è la combinazione della salicina con l'ossido di piombo. Il salicinato di piombo così ottenuto si presenta sotto forma di una polvere bianca leggera, che somiglia all'amido. Il suo sapore dolciastro ed amaro insieme, ricorda quello dei suoi componenti. E' solubile nell'acido acetico e in una soluzione di potassa. Gli acidi, anche i più deboli lo decompongono con la più grande facilità mettendo la salicina in libertà, che si può recuperare allo stato cristallizzato con un trattamento adatto. L'acido solforico concentrato le comunica un colore rosso intenso come avviene per la salicina stessa. Il salicinato di piombo non perde acqua quando lo si scalda a una temperatura di 200°.

Per constatare se la salicina combinata con l'ossido di piombo aveva la stessa composizione che allo stato libero, ho determinato la quantità di ossido del salicinato di piombo col processo di Berzelius, e ne ho bruciato un'altra parte con l'ossido di rame. L'acqua e l'acido carbonico furono raccolti e pesati. Ecco i risultati delle mie analisi:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Salicina combinata . .	0,357	0,361	0,337	0,299	0,309
Acqua	0,183	0,193	0,179	0,155	0,159
Acido carbonico . . .	0,781	0,785	0,731	»	»

Da cui si ha per cento parti la composizione seguente:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Carbonio	60,57	60,16	60,02	»	»
Idrogeno	5,68	5,93	5,88	5,8	5,7
Ossigeno	33,75	33,91	34,10	»	»
	100,00	100,00	100,00		

D'altra parte, determinando la quantità di ossido di piombo su quattro prodotti diversi, ho ottenuto:

	I.	II.	III.	IV.
Salicinato di piombo	0,612	0,689	0,601	0,503
Ossido di piombo	0,167	0,238	0,223	0,044
Piombo metallico	0,205	0,187	0,148	0,272

Secondo tali dati, cento parti di salicinato di piombo contengono:

	I.	II.	III.	IV.
Ossido di piombo	63,36	63,40	63,63	62,06

Se si cerca col calcolo il rapporto che esiste fra l'ossigeno della salicina anidra e quello dell'ossido di piombo nel salicinato, si trova che cento parti di salicina anidra contengono 33,92 di ossigeno, secondo la media delle analisi.

D'altra parte, nei quattro prodotti analizzati cento parti di salicina sono combinate con

I.	172,9	ossido di piombo contenente	12,39	ossigeno
II.	173,2	»	12,41	»
III.	174,6	»	12,51	»
IV.	163,3	»	11,70	»

L'ossigeno della salicina anidra sta per conseguenza a quello dell'ossido di piombo : : 33.92 :12,39, 12,41, 12,51, 11,70; cioè, pressa a poco : : 3 :1.

Se si ammette che questo rapporto è il vero, la sola formula che si può calcolare per rappresentare la composizione del salicinato di piombo è $C_{14}H_8O_3 + PbO$. Ma ammettendo che il salicinato di piombo contenga un atomo di ogni corpo, la quantità di acqua che l'ossido inorganico sostituisce non si troverebbe in un rapporto atomico semplice con l'ossido di piombo.

Per evitare le frazioni di atomi nelle formule che rappresentano la salicina nei due stati bisogna triplicarli, e considerare il salicinato di piombo come un sale tribasico che avrebbe per formula $C_{42}H_{24}O_9 + 3PbO$. Ecco, del resto, la composizione della salicina anidra e delle sue combinazioni con l'acqua e l'ossido di piombo messa in rapporto con quella data dall'esperienza secondo la media delle analisi.

Salicina anidra:

		Teoria	*Analisi*
C_{42}	1607,24	60,49	60,25
H_{24}	149,76	5,63	5,79
O_9	900,00	33,88	33,96
	2657,00	100,00	100,00

Salicinato di piombo:

		Teoria	*Analisi*
$C_{42}H_{24}O_9$	2657,0	38,8	36,89
3PbO	4183,5	61,2	63,11
	6840,5	100,00	100,00

Salicina cristallizzata:

		Teoria	Analisi
C_{42}	1607,24	55,76	55,42
H_{28}	174,72	6,06	6,39
O_{11}	1100,00	38,18	38,19
	2881,96	100,00	100,00

Dopo aver stabilito secondo le considerazioni riportate la formula della salicina, debbo ora descrivere l'azione che esercitano su di essa i vari agenti e i prodotti che ne risultano.

Azione degli acidi

L'azione degli acidi sulla salicina è stata in parte studiata da Braconnot. Questo chimico ha trovato che la salicina trattata a caldo con acqua e acido solforico, dà col raffreddamento del liquore una sostanza che, per l'aspetto e la forma dei suoi cristalli, differisce dalla salicina. Ho sottoposto tale corpo a un esame approfondito; ma non ho potuto scoprire la minima differenza fra di esso e la salicina. L'acido solforico, l'acido nitrico, gli alcali ecc. si comportano con tale sostanza nello stesso modo che con la salicina. Infine, per scartare ogni incertezza sulla sua natura, ne ho fatto un'analisi di cui ecco i dati:

0gr.,468 sostanza hanno dato 0,266 acqua e 0,935 acido carbonico.

Ciò che fa in centesimi:

Carbonio	55,28
Idrogeno	6,30
Ossigeno	38,42
	100,00

Cioè la stessa composizione che si è trovata per la salicina cristallizzata.

Con tutto ciò debbo notare che tale sostanza non si produce sempre. Ho avuto della salicina che provava costantemente tale modificazione tutte le volte che dopo averla disciolta nell'acqua bollente vi si aggiungevano alcune goccie di acido solforico. E invece, ne ho avuta dell'altra, che sottoposta allo stesso trattamento dava costantemente la salicina ordinaria.

Braconnot ha trovato anche che l'acido solforico più concentrato e l'acido idroclorico cambiano la salicina con la quale li si mette a contatto, in una specie di resina che precipita sotto forma di una polvere bianca per aggiunta di acqua. Ho trovato a mia volta che il più gran numero di acidi, anche in soluzione molto diluita, opera tale cambiamento, purchè si innalzi la temperatura del liquido fino al punto di ebollizione. La sostanza resinoide che si origina in quest'ultimo caso si riunisce alla superficie del liquido a misura che si produce. Essa è qualche volta bianca ma più spesso un po' giallastra, e presenta tutti i caratteri che Braconnot ha riconosciuto nel corpo ottenuto per mezzo di acidi più concentrati, ma a freddo. Con tuttociò non saprei garantire che queste due sostanze siano identiche. Le esperienze che riporterò in questo capitolo sono state eseguite con prodotti preparati con acido idroclorico o acido solforico molto diluiti e a caldo. Chiamo tale corpo col nome di *saliretina*, che ricorda la sua natura e la sua origine. Il suo colore è poco variabile secondo il grado di purezza della salicina usata e secondo la concentrazione dell'acido. In generale, più l'acido è diluito e più il prodotto che si ottiene ha il carattere di un corpo puro.

La saliretina è insolubile nell'acqua e nell'ammoniaca, solubile, invece, nell'alcool, nell'etere, nell'acido acetico concentrato. L'acqua la precipita da queste soluzioni. La potassa e la soda caustica sciolgono anche la saliretina e la soluzione non è precipitata dall'acqua. Gli acidi ne precipitano la saliretina sotto forma di un corpo gelatinoso bianco. L'acido carbonico spesso opera questa decomposizione.

L'acido solforico concentrato messo a contatto con la saliretina la colora in rosso sangue. L'acido nitrico concentrato la tra-

sforma con l' ebollizione in acido carboazotico senza acido ossalico.

Ho fatto parecchie analisi della saliretina. Un prodotto che era quasi completamente inodore fu analizzato dopo esser stato fuso.

I. 0,gr.504 di saliretina hanno dato 0,264 di acqua e 1,249 di acido carbonico.

II. 0,309 di saliretina hanno prodotto 0,168 di acqua e 0,766 di acido carbonico.

III. 0,380 di saliretina danno 0,947 di acido carbonico.

Da cui si ha la composizione seguente per cento parti:

	I.	II.	III.
Carbonio	68,57	68,59	68,9
Idrogeno	5,80	6,02	»
Ossigeno	25,63	25,39	»
	100,00	100,00	

Quantunque tali numeri si accordino abbastanza bene nelle tre analisi citate, non posso trarne alcuna conseguenza, perchè i risultati non si accordano con quelli che ho ottenuto su di un altro prodotto.

Questo ha dato per

I. 0,369 di saliretina, 0,194 di acqua e 0,973 di acido carbonico.

II. 0,413 dello stesso, 0,214 di acqua e 1,089 di acido carbonico.

III. 0,349 dello stesso, 0,189 di acqua.

Questi dati portano alla seguente composizione in centesimi:

	I.	II.	III.
Carbonio	72,96	72,95	»
Idrogeno	5,83	5,75	6,00
Ossigeno	21,21	21,30	»
	100,00	100,00	

Durante la trasformazione della salicina in saliretina, non si sviluppa nessun gas.

Per sapere se il contatto dell'aria fosse una condizione necessaria, ho trattato col metodo descritto della salicina in una atmosfera di acido carbonico. Appena la soluzione raggiunse una temperatura di circa 80°, essa divenne opaca e la saliretina si produsse in abbondanza come nei casi ordinari.

Così, come si vede, la trasformazione della salicina in saliretina si opera in virtù di un'azione molecolare di cui si conoscono tanti esempi in chimica organica. L'acido sta alla salicina come il fermento sta allo zucchero, l'emulsina all'amigdalina ecc.

La saliretina essendo molto più ricca in carbonio della salicina, si sarebbe tentati a primo acchito di attribuire tale trasformazione a una semplice perdita di acqua che la salicina proverebbe sotto l'influenza dell'acido; ma è facile provare che tale ipotesi non potrebbe essere giusta. Infatti, mentre la saliretina contiene da 8,5 a 12,5 di carbonio per cento più della salicina anidra, l'idrogeno è sensibilmente lo stesso nelle due sostanze. Ora, se la composizione della salicina potesse rappresentarsi con quella della salicina meno dell'acqua, è evidente che la sua analisi dovrebbe dare molto meno idrogeno. Sono stato portato da tale considerazione a cercare se un'altra sostanza non si originasse nello stesso tempo, e l'esperienza confermò le mie previsioni. Ho saturato il liquore acido rimasto dopo l'estrazione della saliretina col carbonato di piombo di recente precipitato; il liquido filtrato fu evaporato a secco. Il residuo, ripreso dall'alcool che lasciò indisciolto il cloruro di piombo e evaporato a bagnomaria, lasciò una massa vischiosa trasparente di sapore dolciastro. Tale sostanza si scioglie in qualunque proporzione nell'acqua e nell'alcool, ma non nell'etere. L'acido nitrico concentrato la trasforma in acido ossalico. Abbandonata a se stessa, dopo due o tre giorni, la sua superficie si copre di piccole macchie rotonde e opache. Con un soggiorno più lungo, ciascuna di esse diviene il centro di una cristallizzazione che si estende ben presto a tutta la massa. Tale sostanza, disciolta nell'acqua e messa a contatto col lievito di birra, non tarda a subire la fermentazione vinosa. Gli alcali caustici, riscaldati con essa, le comunicano un colore cioccolato scuro. Risulta

dall'insieme di tali reazioni che tale sostanza è identica allo zucchero d'uva. Per maggior certezza, ne ho fatto un'analisi elementare di cui ecco i dati:

0,510 di sostanza hanno dato 0,343 di acqua e 0,672 di acido carbonico.

Ciò che fa in centesimi:

Carbonio	36,3
Idrogeno	7,4
Ossigeno	56,3
	100,00

Azione del cloro

Quando si fa pervenire una corrente di gas cloro nella salicina allungata nell'acqua, questa comincia collo sciogliersi; nello stesso tempo, il liquore diviene sempre più acido e si colora in giallo arancio. Continuando a far passare del cloro, giunge un momento in cui la soluzione si intorbida tutto ad un tratto per la produzione di una sostanza gialla cristallina che compare nel seno del liquore. Tale sostanza, separata dal liquido per filtrazione, lavata con acqua fredda e seccata, si presenta sotto forma di una massa gialla madreperlacea composta da cristalli microscopici. Essa è poco solubile nell'acqua e nell'alcool assoluto, più solubile nell'alcool acquoso. Il suo odore è sgradevole e speciale. Il sapore è piccante e rammenta il suo odore. Scaldata in una storta, fonde dapprima in un liquido giallastro e poi si decompone. Colla distillazione, passa un'acqua acida contenente acido idroclorico, inoltre, una sostanza oleosa, quasi incolora. Nella storta, resta del carbone.

Tale sostanza, bruciata con ossido di rame, ha dato per

I. 0,382 di sostanza, 0,142 di acqua e 0,500 di acido carbonico.

II. 0,500 di sostanza, 0,200 di acqua e 0,779 di acido carbonico.

III. 0,436 di sostanza, 0,135 di acqua e 0,765 di acido carbonico.

Da cui si ha:

	I.	II.	III.
Carbonio	42,73	42,68	42,67
Idrogeno	4,12	4,39	4,36
Ossigeno } Cloro }	53,15	52,93	52,97
	100,00	100,00	100,00

I. 1,050 di sostanza hanno prodotto 0,965 di cloruro di argento fuso.

II. 1,026 di sostanza hanno dato 0,968 di cloruro di argento fuso.

La quantità di cloro per cento di sostanza calcolata secondo tali dati è:

I. 22,67 II. 23,27.

Tale composizione si accorda con la formula:

C_{42}	1607,24	42,94
H_{24}	149,76	4,00
Ch_{4}	885,30	23,65
O_{11}	1100,00	29,41
	3742,30	100,00

Da cui risulta che sotto l'influenza del cloro la salicina perde quattro atomi di idrogeno e guadagna quattro atomi di cloro.

Se invece di operare nel modo che si è descritto, si scalda a una temperatura di 50° circa il miscuglio nel quale il cloro arriva durante tutta l'operazione, si produce un liquido oleoso rosso, che si rapprende al fondo. Questa nuova sostanza, dopo raffreddata, ha la consistenza della trementina: possiede un sapore acre e pic-

cante come quello della sostanza precedentemente descritta. E' insolubile nell'acqua e negli acidi. Solubile, invece, nell'alcool, l'etere e le soluzioni alcaline. Tale sostanza, dopo esser stata disseccata con un prolungato soggiorno nel vuoto vicino all'acido solforico, è stata analizzata. Ecco i dati delle analisi:

I. 0,756 di sostanza hanno prodotto 0,193 di acqua e 1,036 di acido carbonico.

II. 0,640 della stessa hanno dato 0,153 di acqua e 0,888 di acido carbonico.

III. 0,530 della stessa hanno dato 0,798 di cloruro d'argento.

Da cui si ha la composizione seguente in cento parti:

	I.	II.	III.
Carbonio	37,92	38,39	»
Idrogeno	2,83	2,65	»
Cloro	»	»	37,14

Questa composizione si accorda abbastanza bene con la formula $C_{42}H_{17}Ch_7O_9$, la quale indicherebbe che la salicina si disidrata durante questa reazione, e che la salicina anidra a sua volta, sotto l'influenza del cloro, perde sette atomi di idrogeno, ed assume sette atomi di cloro al suo posto.

Infatti, $C_{42}H_{24}O_9 - H_7 + Ch_7 = C_{42}H_{17}Ch_7O_9$. La composizione calcolata secondo questa formula sarebbe:

C_{42}	1607,24	38,61
H_{17}	106,08	2,55
Ch_7	1549,27	37,22
O_9	900,00	21,62
	4162,59	100,00

Quantunque questi numeri si accordino in modo soddisfacente con quelli dati dall'esperienza, debbo aggiungere che le analisi riportate sono state fatte sullo stesso prodotto, non avendo avuto il tempo di ripeterle su prodotti diversi.

Osservazioni sopra la salicina (*).

E' letto ed approvato il processo verbale dell'adunanza precedente.

Il prof. Piria esprime il desiderio di far conoscere alla Sotto-Sezione più estesamente di quello che non fece in altra seduta le sue molte osservazioni sopra la salicina; e ciò non tanto perchè gli sembra questo soggetto meritare l'attenzione dei chimici, quanto per essere stato assicurato dal Presidente che la Sotto-Sezione vedrebbe con piacere la conferma de' nuovi fatti da lui raccolti, e relativi a detta sostanza.

Quindi si fa a dire: fra i corpi organici ve ne sono di quelli in cui tutto annunzia una semplicità di composizione, e però sono difficilmente alterati dagli agenti chimici, e quando pur si decompongano, non danno che un solo prodotto. Ma se ne conoscono degli altri, che resultano dalla combinazione di più corpi aventi deboli affinità e contenenti gran numero di atomi elementari, i quali allorchè vengono esposti all'azione decomponente degli acidi, delle basi, dell'ossigeno e delle stesse materie organiche, si scompongono ed ingenerano numerosi prodotti rappresentanti talvolta i principi immediati della combinazione organica distrutta, mentre più spesso resultano dall'alterazione di questi.

Fra queste ultime sostanze appunto è la salicina, la quale cimentata cogli agenti chimici dà origine a molti prodotti, e nell'economia vegetabile pare perciò destinata a fornire colla sua decomposizione alcuni materiali indispensabili alla nutrizione della

(*) Dagli Atti della V Unione degli Scienziati italiani. Lucca 1843. Cfr. anche: *Il Cimento*, Vo. II (1844).

pianta. Così per l'azione dell'acido cromico la salicina si trasforma in idruro di salicile, in acido formico ed in acido carbonico; coll'acido nitrico concentrato in acido carbazotico ed in acido ossalico; e coll'acido idroclorico in zucchero e saliretina.

La natura di questi prodotti è già stabilita, e le loro reazioni sono ben conosciute; perciò crede il prof. Piria che ben poco gli resterebbe a dire per questo lato. Ciò non pertanto egli si propone di rispondere in qualche modo ai seguenti quesiti: quale è l'origine di tali sostanze? come derivano dalle metamorfosi della salicina? quale relazione havvi fra la salicina e i corpi in cui si trasforma?

La salicina, come in appresso egli dimostrerà, si vuol considerare siccome un composto naturale di due sostanze, le quali colle loro metamorfosi danno origine a tutti i prodotti in cui la salicina si trasforma. Una di queste sostanze è la glucosia, o zucchero d'uva; il quale presenta la composizione ed i caratteri tutti di quello contenuto nelle uve e nei frutti, e che si ottiene anche trattando la fecola cogli acidi o colla diastasia. L'altro componente è una nuova sostanza alla quale, perchè prodotta dalla salicina, egli dà il nome di *saligenina*.

Quindi prosegue: per scomporre la salicina ne' suoi principi immediati bisogna trattarla con una soluzione di sinaptasia ad una temperatura che non oltrepassi i 40 gradi. Dopo alcune ore la decomposizione è completa, ed il liquido ne contiene i prodotti. Agitando la soluzione con etere la saligenina vi si discioglie. Decantata la soluzione eterea basta evaporarla a dolce calore per ottenerne la saligenina in bellissime lamine dotate di molto splendore. Depurata con diverse cristallizzazioni si presenta in lamine romboidali di una bellezza sorprendente. Il suo odore ricorda quello del salcio. E' solubilissima nell'acqua, nell'alcool e nell'etere. La sua soluzione acquosa non precipita i sali metallici, tranne il sotto-acetato di piombo, ma colora in turchino i sali di perossido di ferro. Riscaldata bruscamente si volatizza in parte ed in parte si scompone, esalando il noto odore dell'idruro di salicile. Trattata coi corpi ossidanti si trasforma per l'intero in idruro di salicile, e tale è la tendenza ad ossidarsi, che presenta la proprietà straordinaria di trasformarsi in idruro anche quando venga mescolata con un poco di nero di platino, ed abbandonata

in tale stato all'aria libera. L'acido solforico concentrato la converte in rutilina; gli acidi allungati in saliretina; l'acido nitrico concentrato in acido carbazotico; la potassa in acido salicilico, sviluppando gas idrogeno. E qui riflettendo che lo zucchero è convertito in acido formico e carbonico dai corpi ossidanti, in acido ossalico dall'acido nitrico e dalla potassa, fa osservare che la salicina manifestamente presenta i caratteri riuniti dello zucchero e della saligenina, e che i prodotti in cui essa si trasforma per l'azione degli acidi, delle basi, dei corpi ossidanti ecc., sono quelli stessi che lo zucchero e la saligenina danno ognuno dal canto suo quando vengono cimentati cogli stessi agenti chimici: cose che sono in gran parte da lui dimostrate contemporaneamente per via di sperimenti.

La decomposizione della salicina operata dalla sinaptasia non ha per conseguenza, continua egli, nessuna analogia colla trasformazione dello zucchero; in alcool ed in acido carbonico in contatto del fermento, nè con altre metamorfosi della stessa natura di cui tanti esempi occorrono in Chimica organica. E di fatti lo zucchero non contiene nè alcool, nè acido carbonico, perchè in tal caso darebbe quelli stessi prodotti in contatto degli alcali colla distillazione; ma fornisce gli elementi immediati di cui l'alcool e l'acido carbonico sono composti, e nient'altro. Nella salicina al contrario si riscontrano tutte le proprietà de' suoi componenti, e per questo lato si assomiglia moltissimo ai composti inorganici, e specialmente ai sali in cui si trovano riuniti i caratteri dell'acido e della base. Tuttavia la saligenina e lo zucchero non sono nè acidi, nè basi, nè hanno azione sensibile sugli altri corpi; sicchè non obbediscono alle affinità ordinarie, e non si possono combinare insieme per il semplice contatto, come avviene tra gli acidi e le basi inorganiche. Probabilmente tale combinazione ha luogo nel salcio e negli altri vegetabili che producono la salicina, per l'azione di alcuno di questi misteriosi corpi di contatto, come la loro separazione è l'effetto dell'azione della stessa natura esercitata dalla sinaptasia.

La saligenina si decompone assai più facilmente dello zucchero; e però vi sono dei corpi che trasformano facilmente la prima e non hanno nessuna azione sull'altro. La salicina sottomessa all'azione di questi corpi è parzialmente alterata; solo la saligenina è convertita in altri prodotti; lo zucchero vi resta allo stesso stato

di prima, ma combinato col nuovo corpo prodotto dalla scomposizione della saligenina.

La saligenina trattata col cloro produce de' nuovi composti, in cui una parte del suo idrogeno si trova rimpiazzato da altrettanti equivalenti di cloro. Se invece si fa passare del cloro sulla salicina si producono gli stessi composti, ma restano combinati collo zucchero che la salicina contiene. E questi singolari composti si risolvono in zucchero ed in saligenina clorurata quando vengono messi in contatto colla sinaptasia. I corpi ossidanti, come ha detto altra volta, trasformno la saligenina in idruro di salicile. Ma se si espone la salicina all'azione di tali corpi, oltre il ridetto idruro, si otterrà dell'acido formico e carbonico provenienti dall'ossidazione dello zucchero. Se il corpo ossidante messo in uso non è abbastanza energico per scomporre ambo i componenti della salicina, in tal caso si ottiene una nuova sostanza organica composta di zucchero e d'idruro di salicile, chiamata provvisoriamente da esso lui *elicina*.

L'elicina cristallizza in piccoli aghi di splendore argentino, e si prepara, come ei dice, disciogliendo la salicina in dieci volte il suo peso di acido nitrico debolissimo (alla densità di 15° B.). Dopo 24 ore circa si trova la soluzione acida rappresa in una massa cristallina; la quale, separata dall'acqua madre e fatta più volte cristallizzare in una debole soluzione d'ammoniaca, dà l'elicina purissima. Questa sostanza è pochissimo solubile nell'acqua fredda, molto nella calda, abbastanza nell'alcool, punto nell'etere Non ha reazioni acide, e non si combina con altri corpi. Gli acidi, gli alcali e la sinaptasia trasformano l'elicina in zucchero ed in idruro di salicile senz'altro prodotto. Trattata col cloro dà un poco d'acido idroclorico, ed un nuovo prodotto che egli chiama *cloroelicina,* composto di zucchero e cloruro di salicile, il quale si risolve nei suoi due componenti quando vien riscaldato cogli acidi e colle basi. Il bromo agisce come il cloro producendo della *bromoelicina,* sostanza composta di zucchero e di bromuro di salicile. Operando sulla salicina con acido nitrico più concentrato di quello che s'impiega nella preparazione dell'elicina, prima degli acidi carbazotico ed ossalico, che si producono nell'ultimo periodo della sua decomposizione, si ottengono almeno cinque altri nuovi prodotti, che sono altrettanti acidi contenenti azoto, e dotati di pro-

prietà notevolissime, essi pure suscettibili di trasformarsi in altri prodotti.

Le esperienze che ha fatto sinora il prof. Piria sopra queste sostanze non sono per anche, egli dice, abbastanza complete da poterne pubblicare i resultamenti; non ostante ciò fa sentire volerne dire qualche cosa, e specialmente intorno a due di esse, che egli ha meglio studiato delle altre. E però continua la sua esposizione in questi termini:

L'una di queste sostanze è affatto identica coll'acido indigotico, di cui possiede i caratteri e la composizione. L'altra è un acido particolare, che ha parimenti moltissima rassomiglianza coll'indigotico, ma che però ne diversifica per la composizione e per alcune proprietà.

Per ottenere la prima si discoglie la salicina nell'acido nitrico a 24° B. e si abbandona il miscuglio in una boccia ben chiusa per più giorni. La soluzione sulle prime è gialla; poi diviene verde per l'acido iponitrico che si forma; in ultimo si precipita parte del corpo in esame in lunghi aghi setosi; allora si travasa il liquido in una capsula e si abbandona all'aria libera. L'acido iponitrico bentosto si esala in vapori, e si forma un'abbondante precipitazione del nuovo acido. Per depurarlo, dopo averlo ben separato dall'acqua madre, si discioglie a caldo nell'ammoniaca, e con ripetute cristallizzazioni si purifica il sale ammoniacale ottenuto. Quindi si scompone quest'ultimo con acido idroclorico. Il nuovo acido cristallizza in lunghi aghi bianchi, che contengono molta acqua di cristallizzazione. E' pochissimo solubile nell'acqua, ma è solubilissimo nell'alcool e nell'etere. Riscaldato con poca acqua in parte si discioglie e in parte si trasforma in una polvere cristallina, che è l'acido stesso anidro. Forma colle basi de' sali solubili e cristallizzabili; i quali per la maggior parte sono di color giallo, e si decompongono con leggera esplosione allorchè vengono riscaldati.

Quest'acido sottomesso all'azione simultanea della potassa e dell'iodio si trasforma nell'altro acido accennato, il quale è composto di carbonio, idrogeno, azoto, iodio e ossigeno. Questo nuovo acido forma colle basi sali superbamente cristallizzati di color rosso arancio, i quali col riscaldamento si scompongono con debole esplosione accompagnata da vapori violacei d'iodio.

Dopo questa esposizione così dettagliata di fatti il medesimo Professore fa sentire di non aver esibito che parte dei resultamenti avuti dal suo nuovo lavoro, il quale non sarà pubblicato, egli dice, per intero, finchè non sia giunto a poter dichiarare qual sia la vera natura dei numerosi prodotti da lui ottenuti: ragione per cui, aggiunge, aver anche soppresso i dati numerici delle rispettive loro analisi, solo limitandosi a darne le formule; certo che potranno servire di schiarimento a quanto ha detto:

Zucchero d'uva	$C^{12}H^{10}O^{10}$ —
Più saligenina	$C^{14}H^{8}O^{4}$ —
Salicina . . . . =	$C^{26}H^{18}O^{14}$ —
Zucchero	$C^{12}H^{10}O^{10}$ —
Più saligenina monoclorurata .	$C^{14}H^{7}O^{4}Ch$
Salicina monoclorurata . =	$C^{26}H^{17}O^{14}Ch$
Zucchero	$C^{12}H^{10}O^{10}$ —
Più saligenina biclorurata . . .	$C^{14}H^{6}O^{4}Ch^{2}$
Salicina biclorurata . . =	$C^{26}H^{16}O^{14}Ch^{2}$
Zucchero	$C^{12}H^{10}O^{10}$ —
Più idruro di salicile	$C^{14}H^{6}O^{4}$ —
Elicina (1) . . . . . . =	$C^{26}H^{16}O^{14}$ —
Zucchero	$C^{12}H^{10}O^{10}$ —
Più cloruro di salicile	$C^{14}H^{5}O^{4}Ch$
Cloro-elicina . . . . . . =	$C^{26}H^{15}O^{14}Ch$
Zucchero	$C^{12}H^{10}O^{10}$ —
Più bromuro di salicile	$C^{14}H^{5}O^{4}Br$
Bromo-elicina . . . . . =	$C^{26}H^{15}O^{14}Br$
Nuovo acido	$C^{14}H^{5}AzO^{9} + HO$
Idem trattato coll'iodio e colla potassa .	$C^{12}H^{3}I^{3}AzO^{5} + HO$

(1) In questa formula, come in altre ancora, non trovasi indicata l'acqua di cristallizzazione

In ultimo lo stesso espositore, facendo ancora molti sperimenti relativi alle cose già dette, presenta la maggior parte delle sostanze da lui nominate, ed all'occasione di far conoscere i due acidi azotati nuovi, uno dei quali contenente iodio, osserva non aver la Chimica nessun processo con cui dosare questo metalloide contenuto nella materie organiche. Per la qual cosa, passando ad accennare le difficoltà che accompagnano la soluzione di tale problema, espone un nuovo metodo da lui immaginato e messo in pratica per questo oggetto; metodo che stima utile nelle analisi dei corpi organici, che contengono non solo iodio, ma altresì cloro e bromo.

Quindi il Presidente, interpellando i sentimenti unanimi dei congregati, valuta in un con essi l'interesse di tutti questi lavori per l'avanzamento della scienza, ed esprime voti perchè l'autore voglia ancor più approfondire una si bella parte di Chimica organica.

Ricerche di chimica organica sulla salicina (*).

Posciachè le memorabili ricerche di Sertuermer sulla morfina e quelle di Pelletier e Caventou sulla chinina, sulla cinconina, ecc., ebbero dimostrato che l'efficacia di molti medicamenti tratti dal regno organico risiede in alcuni principî particolari, che si possono estrarre con adattati processi, molti altri chimici intrapresero delle ricerche analoghe sulle sostanze medicamentose dotate di qualche energia. Quelli che hanno seguitato i progressi della scienza sanno come da quel tempo in poi siasi aggrandito il campo delle nostre conoscenze in questa branca della chimica.

Più volte la corteccia del salcio era stata adoperata in medicina come amaro e come febbrifugo, ed i felici risultati che se n'erano ottenuti avevano invogliato diversi chimici a rintracciare il principio nel quale trovasi concentrata l'attività di tale sostanza. Primi ad intraprendere sperienze di tal genere furono Brugnatelli e Fontana; e sebbene i loro tentativi non raggiungessero compiutamente lo scopo cui miravano, ciò non ostante giunsero ad ottenere allo stato impuro il principio attivo di quella corteccia, o spianarono la via a coloro che in seguito hanno reiterate simili indagini. Un ostacolo alla riuscita dei primi saggi fu che i chimici mentovati prescelsero per le loro esperienze il salix alba, specie di salcio che si sa oggigiorno contenere una quantità quasi inapprezzabile della sostanza attiva.

(*) Annali di chimica fisica e matematiche diretti da Gianalessandro Majocchi. Bologna. Vol. XIX e XX (1845); XXI e XXII (1846).

Cfr. anche in: Raccolta fisico-chimica italiana ossia Collezione di memorie originali edite ed inedite di fisici, chimici e naturalisti italiani del prof. Ab. Francesco Zantedeschi. - Vol. II, Venezia 1847. Nell'I. R. Privil. Stabilim. Nazionale di G. Antonelli, ed.

Più fortunato di loro il Sig. Leroux farmacista distinto di Vitry-le-Français pervenne nel 1829 ad estrarre dalla corteccia del salix helix una sostanza cristallizzata particolare che chiamò salicina, nella quale conobbe un potere antifebbrile paragonabile a quello dello stesso solfato di chinina. Leroux qualificò la salicina come un alcaloide, e presentò il suo lavoro all'Accademia delle Scienze di Parigi accompagnato da un saggio della nuova sostanza. Gay-Lussac e Magendie incaricati dall'Accademia di esaminare il lavoro del Signor Leroux tanto dal lato chimico quanto dal lato terapeutico, conobbero che la salicina non ha proprietà basiche, e che per conseguenza non può riguardarsi come un alcaloide; ma d'altra parte confermarono le speranze concepite dallo scopritore sul potere febbrifugo di tale sostanza, e dichiararono che nella più parte delle febbri intermittenti può con vantaggio venir surrogata al solfato di chinina. Il rapporto favorevole de' Commissarî dell'Accademia meritò poscia al signor Leroux uno de' premi fondati dal Barone di Montyon a favore di colui che facesse la scoperta più utile all'arte di guarire.

Da quel tempo in poi varî chimici e farmacisti si diedero a cercare lo stesso principio in altre piante indigene, ed a migliorare il processo impiegato da Leroux per estrarlo dalla corteccia del salcio.

Nel 1830 Braconnot trovò ancora la salicina nel salix fissa e nel s. amygdalina; ma non potè ricavarne dal s. caproea, viminalis, babylonica, bicolor, incana, daphnoides, russiliana, alba, trianda, fragilis. Lo stesso autore sapendo che agli Stati Uniti la corteccia del populus tumuloides viene adoperata con successo a combattere le febbri, analizzò diverse specie indigene del genere populus colla speranza d'isolarne il principio attivo; e difatti trovò della salicina nel p. alba, nel p. groeca e rinvenne la salicina unitamente ad una nuova sostanza, la quale chiamò populina nel p. tremula. Al contrario non potè ricavare nè salicina, nè populina dal p. angulosa, nigra, virginica, monilifera, grandiculata, fastigiata, balsamea. Nonostante questi lavori, la storia chimica della salicina rimaneva incompiutissima. Si sapeva soltanto che l'acido solforico concentrato la colora in rosso intenso, che gli acidi la trasformano in resina, che l'acido nitrico la converte in acido ossalico ed in acido carbazotico, la sua composizione quan-

titativa era stata determinata approssimativamente dietro una analisi de' signori Pelouze e Giulio Gay-Lussac; ma la formula dedotta da questi chimici era erronea.

Queste sole conoscenze si avevano intorno alla salicina quando per la prima volta tolsi ad esaminarla. Quel che vado ad aggiungere è il frutto di tre anni di assiduo lavoro che ho consacrati allo studio di tale sostanza.

Le prime ricerche furono da me fatte a Parigi nel laboratorio di Dumas, e si trovano registrate nel volume LXIX, degli Annales de Chimie et de Physique: ma la più parte sono tuttora inedite, o almeno non sono state pubblicate che per estratti. In questa Memoria ho riunito tutti i fatti che ho avuto occasione di osservare, ordinandoli secondo le loro naturali dipendenze, e senza curarmi di seguire l'ordine in cui vennero scoperti.

Per preparare la salicina si seguitano diversi processi, nei quali lo scopo cui principalmente si mira è quello di separare dalla decozione concentrata della corteccia del salcio il tannino, la gomma e le sostanze coloranti, lasciando la salicina disciolta nel liquido. Secondo Merk si tratta la corteccia con acqua bollente, si concentra la decozione e poi si fa bollire con litargirio in polvere, finchè sia compiutamente scolorata. L'ossido di piombo combinandosi colla gomma, col tannino e colle materie estrattive forma de' composti insolubili che si precipitano. Feltrando la soluzione si ottiene un liquido scolorato nel quale si trova disciolta la salicina ed un poco di ossido di piombo. Per separarne quest'ultima si versa prima un po' di acido solforico; ma siccome la più piccola quantità di un acido libero basterebbe a scomporre la salicina durante l'evaporazione, si finisce di precipitare l'ossido di piombo col solfuro di bario, il quale satura nel tempo stesso qualche traccia di acido che potrebbe trovarsi disciolto. Il solfuro di piombo nel precipitarsi opera come farebbe il carbone animale, e trascina con sè ogni traccia di materia colorante. Ciò fatto, si evapora la soluzione per far cristallizzare la salicina, e si depura il prodotto con nuove cristallizzazioni.

La salicina cristallizza in pagliuole di figura rettangolare e bianchissime; dalle soluzioni acide si separa in prismi quadrangolari duri e voluminosi. Non ha odore sensibile; il suo sapore è

molto amaro, e ricorda l'aroma del salcio. Alla temperatura di 19° una parte di salicina ne richiede 18 di acqua per disciogliersi, e pare solubile in ogni proporzione nell'acqua bollente. Nell'alcoole si scioglie più facilmente che nell'acqua; ma è del tutto insolubile nell'etere, negli olî fissi e negli olî volatili.

Riscaldata alla temperatura di 120° circa, si fonde in un liquido trasparente, senza abbandonare acqua. Col raffreddamento si solidifica in massa cristallina. Ad un maggior grado di calore si trasforma in una specie di resina, e più fortemente riscaldata, si scompone tramandando de' vapori infiammabili, e lasciando un residuo di carbone lucido e rigonfiato.

Nessun reagente precipita la salicina dalle sue soluzioni, eccettuato l'acetato di piombo ammoniacale. Versando in una soluzione acquosa di salicina discretamente concentrata una soluzione mista di acetato di piombo ed ammoniaca, si forma immediatamente un precipitato bianco e voluminoso il quale consiste in una combinazione di salicina e di ossido di piombo. Il salicinato di piombo contiene circa 63 per cento di base, ma in contatto dell'acqua pura si scompone; si forma un composto che contiene maggior quantità di salicina il quale resta disciolto, ed un altro insolubile in cui predomina l'ossido di piombo. Per tal ragione non si può lavare il salicinato di piombo senza scomporlo parzialmente.

Il cloro trasforma la salicina in alcuni composti clorurati ne' quali uno, due, tre equivalenti di cloro rimpiazzano altrettanti equivalenti d'idrogeno. Il bromo opera probabilmente allo stesso modo. L'iodio non vi ha azione.

L'acido solforico concentrato discioglie la salicina in un liquido di color rosso-porporino. La soluzione esposta all'aria, ne attrae l'umidità e deposita una polvere rossa, alla quale Braconnot ha dato il nome di rutilina. L'acido idroclorico concentratissimo v'induce una metamorfosi della stessa natura.

Gli acidi diluiti operano in modo tutto diverso, perciocchè trasformano la salicina in una sostanza resinosa ed insolubile nell'acqua, alla quale ho dato il nome di *saliretina*. Anche gli acidi deboli, come sono l'acido acetico e l'acido ossalico, producono lo stesso effetto, purchè si riscaldi la mescolanza fino al grado dell'ebollizione. Allora il liquido s'intorbida, ed alla sua super-

ficie si vede comparire una pellicola fusibile e d'aspetto resinoso. Tolta la prima con una bacchetta di vetro, se ne forma dell'altra e poi dell'altra ancora, finchè in ultimo resta un liquido che tiene in soluzione l'acido adoperato e dello zucchero d'uva. Onde consegue che gli acidi liberi coll'aiuto del calore trasformano la salicina in saliretina ed in zucchero d'uva.

L'acido nitrico concentrato spiega sulla salicina un'azione molto energica, sviluppando vapori nitrosi misti ad acido carbonico. L'applicazione del calore favorisce ad un alto grado tale reazione, i cui prodotti ultimi sono l'acido carbazotico e l'acido ossalico. Adoperando dell'acido nitrico debole, si ottengono altri corpi di cui parlerò in altra occasione.

Le soluzioni alcaline non alterano la salicina nè alla temperatura ordinaria, nè col riscaldamento; ma ne aumentano la solubilità in modo meraviglioso. Se si satura esattamente l'alcali per mezzo di un acido libero, la salicina si precipita dotata di tutte le sue proprietà. Nondimeno quando si fa fondere un miscuglio di potassa caustica ordinaria e di salicina, quest'ultima sostanza resta interamente decomposta: si sviluppa del gas idrogeno, e si forma dell'acido salicilico e dell'acido ossalico. Disciogliendo il residuo nell'acqua e saturando l'alcali con un acido minerale l'acido salicilico si precipita in fiocchi cristallini [1].

L'azione che spiegano sulla salicina certi corpi ossidanti è delle più singolari che si conoscano. Era noto dalle interessanti ricerche di Doebereiner sulla produzione artificiale dell'acido formico, che la salicina, come la più parte delle materie organiche, produce dell'acido carbonico e dell'acido formico, quando vien trattata con una mescolanza di biossido di manganese e di acido solforico diluito. Dal mio canto, avendo ripetuto la stessa esperienza, ho ottenuto un risultato identico. Del resto ciò non ha nulla di estraordinario, giacchè l'acido formico e l'acido carbonico, che sono i prodotti ultimi delle scomposizioni organiche sotto le influenze ossidanti, si formano in ragione della somma stabilità onde sono dotati, e sono indipendenti dalle qualità delle sostanze organiche che si impiegano a produrli. Ma se invece, si ri-

---

[1] Questa scoperta è stata fatta dal signor Gerhardt.

scalda della salicina con acido solforico e bicromato di potassa disciolti in una discreta quantità di acqua, oltre l'acido formico e l'acido carbonico, che pure si formano come nel caso precedente, si sente un odore aromatico e penetrante che ricorda quello dell'essenza di mandorle amare. Condensando i vapori che si sviluppano in tale reazione, si ottiene un'acqua latticinosa in cui si trovano sospese innumerevoli gocciole di certa sostanza oleosa, le quali ben tosto si radunano in fondo del liquido. Questo prodotto artificiale dell'ossidazione della salicina, al quale ho dato il nome d'*idruro di salicilo* per certe ragioni che indicherò a tempo opportuno, è identico con un olio volatile il quale fa parte della essenza naturale che si cava colla distillazione dei fiori della *spiroea ulmaria*.

La salicina può riguardarsi come il tipo di una serie di corpi capaci com'essa di speciosissime trasmutazioni; ma il poco che si conosce intorno alle proprietà di questi lascia soltanto intravedere l'importanza de' risultati che il loro esame promette alla chimica ed alla fisiologia vegetale.

Il pioppo, il pero selvaggio, le mandorle amare, molti licheni, ecc., contengono come il salcio delle sostanze cristallizzate particolari, le quali sembrano incaricate di un qualche ufficio importante nell'economia vegetale. Queste somigliano moltissimo alla salicina, e si decompongono in condizioni analoghe, dando origine ad una moltitudine di prodotti non peranche ben conosciuti. Quattro sole di esse sono state studiate sin oggi, e sono la salicina, la florizzina, l'amigdalina, la populina: tutte convengono in una proprietà comune, cioè nel trasformarsi in zucchero, oltre a varii altri prodotti, in determinate condizioni. Pare da ciò che questa ultima circostanza debba disvelare il vero ufficio cui sono destinate dalla natura.

Oggigiorno conosciamo con certezza le trasformazioni consecutive cui soggiace l'amido negli organi de' vegetabili, e sappiamo che primamente si converte in destrina, poscia in zucchero, finalmente in legno. Ora la salicina e le altre sostanze analoghe decomponendosi in presenza di certi fermenti, com'è, per esempio, la sinaptasi, finiscono anch'esse per trasformarsi in zucchero. Pare da ciò probabilissimo che lo zucchero disciolto dai sughi nutritivi

sia trasportato là ove il tessuto vegetale ha bisogno di svilupparsi, ed ivi organizzandosi si trasmuti in fibra legnosa.

Cotal funzione mi pare adunque comparabile alla digestione degli animali: l'amido, la salicina, la florizzina, l'amigdalina, ecc., vi tengono luogo d'alimenti; la soluzione zuccherina che risulta dalla loro metamorfosi è per le piante ciò che il chilo è per gli animali: il legno che forma la base del tessuto vegetale corrisponde alla fibrina, che è la base del tessuto animale; finalmente la sinaptasia e gli altri fermenti che operano la metamorfosi dell'amido, della salicina ecc. funzionano nelle piante come la pepsina negli animali.

Pare da ciò che nella vegetazione siano da distinguersi due diversi periodi, in cui le funzioni vegetali procedono in modi del tutto contrari. Nell'uno di tali periodi, che dura tutta la state e l'autunno, le piante assimilando l'acqua, l'acido carbonico e l'ammoniaca per mezzo delle foglie, elaborando le sostanze alimentari, cioè l'amido, la salicina, la populina e i loro congeneri. Nell'altro che ha luogo in primavera, i materiali nutritivi messi in serbo durante la vegetazione precedente s'impiegano a fabbricare gli organi onde ha bisogno la nuova vegetazione, cioè le foglie ed i fiori. Nel primo caso la pianta esercita le funzioni esclusive del regno vegetabile, e si vale delle foglie come organi di assimilazione, della clorofilla come agente chimico, della luce solare come eccitatore, dell'acido carbonico e dell'ammoniaca come materie alimentizie. Nel secondo imita le funzioni del regno animale, almeno in ciò che tocca la digestione e l'assimilazione degli alimenti. In questo periodo sono organi assimilatori le cellule; agente chimico la sinaptasia e i fermenti analoghi; eccitatore il calorico; sostanze alimentari l'amido, la salicina, l'amigdalina, la populina, ecc.

Sono entrato in tale digressione per far notare di quale importanza sarebbe l'esame chimico di questi principii neutri e cristallizzati che la natura ha sparsi con tanta profusione in quasi tutte le piante. Torno ora alla salicina, che forma l'oggetto di questo lavoro, e passo a descrivere minutamente le alterazioni di varia natura che v'inducono diversi corpi, ed i nuovi prodotti cui danno origine.

Azione della sinaptasia sulla salicina.

Di tutte le matamorfosi cui va incontro la salicina quando viene cimentata con gli agenti chimici, nessuna val tanto a dare una giusta idea della sua vera natura, quanto la trasformazione per mezzo degli acidi in saliretina e zucchero d'uva. E difatti oltre a che non si formano altri prodotti, tranne i mentovati, nè l'ossigeno dell'aria nè gli elementi dell'acido vi prendono parte alcuna. Un intimo rapporto dev'esservi adunque tra la composizione della salicina, e quella dello zucchero e della saliretina presi insieme.

Saligenina. — Intanto un'esperienza molto semplice che io feci, e che ognuno è in grado di ripetere, prova in modo evidentissimo che la saliretina non preesiste nella salicina, ma si forma per l'alterazione secondaria che l'acido libero induce in una sostanza particolare contenuta nella salicina. Difatti, se invece di far bollire per lungo tempo una soluzione acquosa di salicina acidulata con acido solforico o idroclorico, si desista dal riscaldarla tostochè comincia ad inalbarsi, e dopo di aver filtrato il liquido si diguazzi con etere, decantando la soluzione eterea e facendola evaporare, si otterrà un residuo cristallino. Questo nuovo prodotto è solubile nell'acqua, ha la proprietà singolare di tingere in azzurro le soluzioni de' sali di perossido di ferro, e di trasformarsi in saliretina quante volte si tratta con un acido diluito. Chiamerò *saligenina* questo corpo cristallizzato, per rammentare la sua origine.

L'esperienza precedente sta dunque a dimostrare che gli acidi primamente convertono la salicina in saligenina e zucchero d'uva, e che poscia, prolungando l'operazione, trasformano la saligenina in saliretina. Questo fato serve soltanto a provare che per l'azione degli acidi sulla salicina si genera una certa quantità di saligenina, ma non sarebbe un mezzo conveniente per procacciarsene, giacchè prima che tutta la salicina sia decomposta, la maggior parte della saligenina prodotta si trova già trasformata in saliretina.

Dopo molti inutili tentativi sono stato infine assai fortunato per trovare un'altra sostanza, la quale decompone la salicina con mirabile prontezza, senza alterare i prodotti che ne derivano. Sono con ciò riuscito a procurarmi parecchie once di saligenina, e ad esaminarla dal lato della composizione e delle proprietà, il che non avrei certamente potuto col primo mezzo.

Quello stesso principio contenuto nelle mandorle ed in molti altri semi, e conosciuto da' chimici col nome di *sinaptasia*, il quale decompone l'amigdalina in essenza di mandorle amare, zucchero, acido formico e acido idrocianico, decompone altresì la salicina. Per isolare i prodotti che derivano da tale decomposizione bisogna osservare talune norme, le quali, sebbene semplicissime, si vogliono non pertanto indicare. Quindi descriverò minutamente il metodo da me tenuto nel corso di queste esperienze.

In 200 parti d'acqua alla temperatura ordinaria dell'atmosfera si stemperano 50 parti di salicina ridotta in polvere finissima, e 3 parti circa di sinaptasia. Si sciaquatta ben bene il tutto, si riscalda ad una temperatura tra 35° e 40° in un bagno d'acqua tiepida, e si tiene per alcune ore alla stessa temperatura. La salicina a misura che si discioglie viene decomposta, e dopo l'intervallo di 10 o 12 ore si trova tutta intera trasformata in saligenina e zuchero d'uva. Qualora si adoperano le proporzioni di sopra indicate, l'acqua non bastando a tener disciolta tutta la saligenina che si forma, ne lascia cristallizzare una porzione. Per procacciarsi il rimanente, si decanta il liquido dai cristalli e si diguazza con un egual volume di etere in una boccia chiusa a tappo smerigliato. Poscia, decantata la soluzione eterea, si ripete lo stesso trattamento servendosi di nuovo etere, ed in ultimo si evaporano a bagno maria le soluzioni eteree riunite. Il residuo di tale evaporazione raffreddandosi si rappiglia in una massa bianca e cristallizzata in larghe lamine, le quali all'aspetto si confonderebbero colla colesterina.

Si compie di depurare la saligenina così ottenuta disciogliendola a caldo nell'acqua distillata e facendola cristallizzare di nuovo. La saligenina è allora perfettamente pura, e si presenta cristallizzata in lamine romboidali di una bellezza sorprendente.

Invece di sinaptasia si potrebbe adoperare una emulsione di mandorle dolci: la decomposizione seguirebbe con la stessa facilità. Deggio non ostante raccomandare a coloro che si accingessero a preparare la saligenina, a non valersi di questo mezzo, giacchè andrebbero incontro a molte gravi difficoltà. Dall' una parte unitamente alla saligenina l'etere discioglie ancora l'olio grasso sospeso nell'emulsione, quindi il prodotto è impuro e colorato. Dall'altra la caseina delle mandorle coagulandosi in contatto dell'etere, rende non poco difficile la separazione del liquido etereo. Si potrebbe, tutto al più, sostituirvi un'emulsione di mandorle, da cui per mezzo dell'acido acetico sia stata precipitata la caseina; ma sarà sempre preferibile l'uso della sinaptasia preparata col metodo Robiquet. La pena che costa l'estrazione di quest'ultima sostanza è largamente compensata dalla facilità che s'incontra nella preparazione della saligenina, e dalla purezza del prodotto che si ottiene.

* * *

Riscaldando la soluzione acquosa, da cui è stata estratta tutta la saligenina per mezzo dell'etere, la sinaptasia ben presto si coagula. Il liquido evaporato a bagno maria lascia uno sciroppo denso di sapore zuccherino, il quale abbandonato a se stesso si consolida dopo qualche giorno in cristalli fungiformi, bianchi ed opachi. Questa sostanza sciolta nell'acqua e messa in contatto col lievito di birra subisce la fermentazione alcoolica, e non è altra cosa che zucchero d'uva perfettamente puro.

La saligenina si presenta il più delle volte in lamine di figura romboidale, d'aspetto perlaceo, e grasse al tatto; ovvero in piccoli cristalli romboidali trasparenti, e senza colore. Talvolta ancora cristallizza in piccole masse mammellonari bianche ed opache, composte di lamelle microscopiche risplendenti ed iridate. Prende la prima delle due forme tutte le volte che si deposita col raffreddamento di una soluzione satura e calda, cristallizza al contrario nell'altro modo per l'evaporazione spontanea alla temperatura comune. Non ha odore sensibile, il suo sapore è leggermente amaro, e non altera il colore della laccamuffa.

La saligenina si scioglie facilmente nell'acqua, ed in specialità nell'acqua calda; è solubilissima nell'alcoole e nell'etere. Alla temperatura di 22° quindici parti d'acqua ne disciolgono una di saligenina. Sciaguattando la soluzione si produce una schiuma abbondante, come farebbe un liquido in cui è disciolto del sapone ovvero dell'albumina.

La soluzione acquosa diguazzata con etere, cede a questo liquido tutta la saligenina che contiene. Gli acidi diluiti la trasformano in saliretina per mezzo del riscaldamento, e tale metamorfosi è molto più rapida di quella che la salicina subisce nelle stesse condizioni. Non ho mancato di verificare se in tale operazione si formasse qualche altro prodotto; perciò avendo riscaldato 6 grammi circa di saligenina con acido idroclorico diluito e separata la saliretina prodotta, evaporai il liquore acido fino a secchezza. Ottenni per residuo una traccia inapprezzabile di residuo deliquescente e di sapore amarissimo, il quale, non giungeva a 1/2 per cento della quantità di salicina impiegata, onde si deduce che questa sostanza amara è un prodotto accidentale della reazione, e deriva probabilmente da un'alterazione che l'acido libero induce nella saliretina già formata.

L'acido solforico concentrato cambia la saligenina in un corpo rosso resinoso identico in tutto colla rutilina della quale ho fatto menzione altrove.

Riscaldando la saligenina con acido nitrico concentrato si trasforma in acido carbazotico, sviluppando gran copia di vapori nitrosi misti ad acido carbonico. L'acido nitrico debole l'altera anche all'ordinaria temperatura. La soluzione diviene di color rosso fosco, e nel tempo stesso tramanda un odor forte ed aromatico d'idruro di salicile. Neutralizzato l'acido libero con carbonato di calce, se si saggia il liquido con percloruro di ferro, si manifesta immediatamente il color violaceo caratteristico dell'idruro.

La saligenina cristallizzata non perde acqua nel vuoto, nè col riscaldamento. Esposta all'azione del calore si fonde in un liquido trasparente, il quale raffreddandosi si rappiglia in massa cristallina. Un termometro che s'immerge nella materia fusa segna 82° nel momento in cui quella comincia a cristallizzare, e

resta immobile alla stessa temperatura sintantochè tutto sia consolidato. La saligenina in questa esperienza non si altera sensibilmente; ma tenuta per qualche tempo alla temperatura di 100°, se ne volatilizza una piccola quantità, la quale si sublima e cristallizza in lamelle bianche, lucentissime ed iridate. Se si spinge la temperatura fino a 140° o a 150°, in tal caso comincia ad alterarsi: si sviluppa dell'acqua con un poco d'idruro di salicile, mentre la sostanza addensandosi per gradi, diviene viscosa e della consistenza della trementina comune. Raffreddandosi in tale stato non cristallizza che difficilmente, e prima di consolidarsi resta per lungo tratto di tempo allo stato viscoso. In ultimo perde affatto la proprietà di cristallizare, e si riduce in una specie di resina che pare identica colla saliretina.

All'ordinaria temperatura la potassa non l'altera sensibilmente, ma non ostante par che vi si possa combinare; giacchè se dopo di aver versate poche goccie di potassa caustica in una soluzione acquosa di saligenina, si tratta coll'etere la mescolanza, e poscia si evapora il liquido etereo, non resterà traccia di saligenina. Se all'incontro, neutralizzato l'alcali per mezzo di un acido si ripete lo stesso trattamento, dopo l'evaporazione dell'etere si otterrà un abbondante residuo di saligenina cristallizzata.

Se si fa bollire della saligenina in una soluzione di potassa caustica, si trasforma lentamente in una materia resinosa, la quale si precipita tostochè si satura l'alcali per mezzo di un acido. Finalmente fondendo della saligenina colla potassa caustica, si sviluppa del gas idrogeno, e la massa, che sulle prime prende una tinta bruna, si scolora compiutamente. Se allora sciolto il residuo nell'acqua, si versi un acido nella soluzione, si forma un precipitato in fiocchi cristallini e leggieri, i quali raccolti e depurati con ripetute cristallizzazioni nell'acqua bollente, formano de' lunghi cristalli aghiformi di splendore argentino, fusibili e volatili senza scomporsi. La loro soluzione colora in paonazzo i sali di perossido di ferro, ha proprietà acide e tutte le reazioni dell'acido salicilico.

Molti corpi ossidanti coll'aiuto del riscaldamento trasformano la saligenina in idruro di salicile, il quale si conosce facilmente all'odore ed all'azione che vi spiegano i sali di perossido di ferro.

Quelli che più facilmente producono tale matamorfosi sono l'acido cromico e l'ossido di argento. Anche il bicromato di potassa trasforma la saligenina in idruro coll'ebollizione, ma più lentamente de' due primi. All'incontro l'ossido rosso di mercurio non vi ha nessuna azione, ed un miscuglio di perossido di manganese e acido solforico diluito non dà altri prodotti, tranne l'acido formico e l'acido carbonico. Quest'ultima particolarità spiega abbastanza perchè non si può ottenere idruro di salicile, trattando la salicina con gli stessi agenti.

All'aria la saligenina non soffre veruna alterazione, almeno alla temperatura atmosferica; ma mescolata col nero di platino, si trasforma rapidamente in idruro di salicile. Basta incorporare insieme le due sostanze triturandole in un mortaio: ed immediatamente si fa sentire il noto odore aromatico dell'idruro, che dopo pochi istanti diviene penetrantissimo. A capo di un certo tempo la reazione è così completa, che non resta più traccia di saligenina indecomposta. La spugna di platino produce lo stesso fenomeno, sebbene più lentamente.

A spiegare la trasformazione della saligenina in idruro sotto l'influenza dei corpi ossidanti, restava a conoscere se altri corpi si formassero contemporaneamente, e quali. Per rischiarare questo dubbio trattai circa 7 grammi di saligenina cristallizzata e pura con una mescolanza di acido solforico e bicromato di potassa sciolto in proporzionata quantità di acqua: il liquore quindi a poco cominciò ad imbrunire e a tramandare un odore soave d'idruro di salicile. Fu abbandonato a se stesso per più giorni alla temperatura dell'ambiente, ed in questo intervallo venne di quando in quando riscaldato a 40° circa in un bagno d'acqua calda. Il colore della soluzione seguitò sempre ad oscurarsi, ed in ultimo diventò verde, essendosi formato del solfato di cromo. Allora, neutralizzato l'acido libero con carbonato di potassa, riscaldai la soluzione in un bagno maria a 100° circa, e sì la feci evaporare, che si ridusse a metà. Ciò fatto, vi aggiunsi del carbonato di potassa in eccesso, e filtrai il liquido per separarne il sesquiossido di cromo precipitato; indi lo tirai a secco, evaporandolo a bagno maria, e trattai ripetute volte con alcoole il residuo di tale evaporazione. Esaminando le sostanze saline che l'alcoole aveva ricusato di sciogliere,

vi rinvenni del solfato, del cromato e del carbonato di potassa, ma nessun vestigio di materia organica. D'altra parte le soluzioni alcooliche riunite ed evaporate a secco, lasciarono delle tracce inapprezzabili di un residuo giallo salino, che mi presentò tutte le reazioni del saliciluro di potassio. Risulta adunque da tale esperienza che trattando la saligenina coi corpi ossidanti, eccettuato l'idruro di salicile, non si formano altre materie organiche.

Volli inoltre certificarmi se dall'ossidazione della saligenina nascesse dell'acido carbonico; per la qual cosa in un tubo graduato e pieno di mercurio introdussi del gas ossigeno e quindi un miscuglio fatto nello stesso momento di saligenina e nero di platino. Notato il volume del gas, abbandonai il tutto in questo stato. A capo di circa dodici ore, tornato ad osservare se mutamento alcuno fosse seguito, trovai alquanto scemato il volume dell'ossigeno; ma facendovi penetrare una concentrata soluzione di potassa non mi venne fatto di notare ulteriore diminuzione. In questa esperienza l'alcali combinandosi coll'idruro colorò la soluzione in giallo. Possiamo adunque concludere che non si era formato acido carbonico, e che la saligenina per trasformarsi in idruro di salicile non aveva fatto altro che appropriarsi una certa quantità di ossigeno, il quale, come appresso verrà dimostrato, s'impegna a convertire in acqua due equivalenti d'idrogeno della saligenina.

Assicuratomi per tal modo che durante l'ossidazione della saligenina non si formano altre sostanze carburate, tranne l'idruro di salicile, devo necessariamente conchiudere che tutto il carbonio della saligenina passa nell'idruro, e che per conseguenza contengono entrambi lo stesso numero d'equivalenti di carbonio. Ora essendo l'idruro di salicile composto di $C^{14}H^{6}O^{4}$, come a suo luogo sarà ampiamente dimostrato, anche la saligenina dove contenere quattordici equivalenti di carbonio. Non essendo riuscito a combinare la saligenina con altre sostanze in guisa da formare de' composti a proporzioni costanti, il fatto precedente diviene preziosissimo per la determinazione della sua formula.

Calcolando su questo dato i risultati delle analisi della saligenina, si trova che la sua composizione è rappresentata esattamente dalla formula $C^{14}H^{8}O^{4}$, la quale non differisce da quella dell'idruro che per contenere due equivalenti d'idrogeno di più. Ma indipen-

dentemente da tali considerazioni, si vedrà in seguito questa stessa formula della saligenina pienamente confermata dalla composizione di tutti i suoi derivati.

Il cloro scompone rapidamente la saligenina, trasformandola in una materia resinosa di color giallo rossastro. Quest'ultima per l'azione prolungata del gas cloro si solidifica, e si converte in un prodotto cristallino particolare, il quale dal suo canto torna a diventar liquido prolungando lo stesso trattamento. La natura di tale metamorfosi e i prodotti che da essa derivano saranno discorsi nel seguito di questa Memoria, in un capitolo speciale. Il bromo vi esercita un'azione analoga, almeno dà origine agli stessi fenomeni, e i prodotti somigliano ai precedenti.

La saligenina si discioglie nell'ammoniaca liquida meglio assai che nell'acqua, e sulle prime non soggiace ad alterazione visibile. Nondimeno lasciando la soluzione a contatto dall'aria, si colora gradatamente in verde smeraldo. Questo coloramento è peraltro fugacissimo. Gli acidi lo distruggono cambiando in roseo, e gli alcali lo ristabiliscono. Riscaldando la soluzione finchè bolla, si scolora immediatamente, e poscia raffreddandosi torna a colorarsi.

La saligenina non dà precipitati coi sali di piombo neutri, coi sali di argento, di rame, di calce, di barite, di zinco, col sublimato corrosivo, col tartaro emetico. L'acetato basico di piombo precipita in bianco la sua soluzione acquosa, sebbene imperfettamente, ed il precipitato è composto di saligenina e ossido di piombo. Feci più volte l'analisi di questo prodotto, ed altrettante n'ebbi risultati diversi, nè mai mi fu dato di ottenere un sale dotato di una composizione costante.

Il percloruro di ferro, ed in generale i sali che hanno per base il perossido di questo metallo, colorano in azzurro vivacissimo la soluzione acquosa di saligenina. Tal colore è completamente distrutto dagli acidi liberi, dal cloro e dal riscaldamento; però la reazione in esame non si manifesta, se il sale di ferro che si adopera non è perfettamente neutro.

L'esame di questo composto azzurro condurrebbe senza dubbio a risultati importanti, qualora si pervenisse ad isolarlo. Nella speranza di riuscirvi, mescolai della saligenina e del percloruro

di ferro, disciolti entrambi nell'alcoole o nell'etere; ma in ambi i casi osservai, non senza meraviglia, che invece del bel color turchino di sopra rammentato, la mescolanza prendeva una leggierissima tinta olivastra. Anzi notai che affondendo dell'alcoole ad una soluzione azzurra del composto mentovato, il colore di quella, mano mano digradando, finiva in ultimo per restare distrutto, e veniva rimpiazzato dalla tinta olivastra dianzi notata. Ond'è evidente che la reazione della saligenina sul percloruro di ferro non si sviluppa che in presenza dell'acqua.

La saligenina è una materia di difficilissima combustione; però la sua analisi sarebbe impraticabile se non si avesse l'accortezza di terminarla in una corrente di gas ossigeno, il quale finisce di bruciare qualche traccia di carbone lasciata incombusta dall'ossido di rame. Per ottenere un regolare sviluppo di ossigeno puro, si mettono pochi frammenti di clorato di potassa fuso in fondo del tubo destinato alla combustione della materia organica, e sul finire dell'analisi si scalda la porzione del tubo che contiene il clorato. Ho già fatto notare che per l'azione del riscaldamento la saligenina si trasforma da ultimo in saliretina. Di qui procede la difficoltà che presenta la sua combustione, giacchè l'analisi elementare della saliretina è quasi così difficile come quella del litantrace. Con tutto ciò a forza di precauzione ho potuto ottenere de' risultati, che, per quanto è sperabile, concordano con quelli del calcolo, come si potrà giudicare dai numeri seguenti.

I. Da 0g,3585 di saligenina ottenni 0,216 di acqua e 0,800 di acido carbonico.

II. 0g,2385 della stessa sostanza produssero 0,1405 di acqua e 0,591 di acido carbonico.

Cento parti di saligenina contengono

	Esperienza		*Calcolo*
	I.	II.	
Carbonio	67,55	67,57	67,74
Idrogeno	6,68	6,54	6,45
Ossigeno	25,77	25,89	25.81

Saliretina. — Questa sostanza si può preparare in due modi diversi. Disciogliendo della salicina nell'acido solforico o idroclorico diluiti, la soluzione si opera con maggior facilità e più prontamente che nell'acqua pura. Il liquido che ne risulta è trasparente e senza colore. Dopo venti o ventiquattro ore di riposo se vi si affonde dell'acqua, si forma immediatamente un precipitato bianco o di color carnicino e polveroso, che ha l'aspetto di una resina. Questa sostanza è la saliretina idrata.

Si può ancora preparare la saliretina riscaldando a bagno maria una soluzione acquosa di salicina resa leggermente acida con qualche goccia di acido idroclorico. In questo caso si può far uso di un acido molto diluito, mentre nel primo è indispensabile un discreto grado di concentrazione; perciò la saliretina che si prepara col primo processo va di raro esente da un principio di alterazione, mentre coll'altro si ottiene molto più pura. Prima che il liquido abbia acquistato una temperatura di 100° la saliretina si comincia a produrre e si riunisce in una massa resinosa e semifusa, che si toglie con una spatolina di vetro a misura che si forma.

Così ottenuta, talvolta è bianca affatto, ma più spesso giallognola, sovente di color carnicino. In generale può dirsi che il suo colore varia secondo il grado di purezza della salicina e la concentrazione dell'acido onde si è fatto uso. Più la salicina è pura, più l'acido è diluito e più ancora il colore del prodotto si avvicina al bianco: al contrario la salicina non ben depurata fornisce un prodotto giallo; e se si adopera un acido alquanto concentrato il colore della sostanza è roseo.

La saliretina è del tutto insolubile nell'acqua, ma è solubile nell'alcoole, nell'etere e nell'acido acetico. Anche la potassa e la soda caustiche la disciolgono, ed in questo caso gli acidi la precipitano sotto forma d'un corpo bianco, voluminoso e semitrasparente.

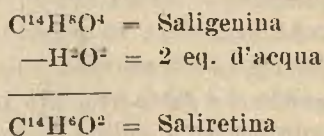
L'acido solforico concentrato colora la saliretina in rosso di sangue, trasformandola in rutilina. L'acido nitrico la trasmuta in acido carbazotico col riscaldamento.

Tentai più volte l'analisi di questa sostanza, ma sempre indarno. I risultati che ottenni si discostano moltissimo da un pro-

dotto all'altro, sicchè ho dovuto abbandonare l'idea di terminare la sua composizione quantitativa per mezzo dell'analisi elementare. Dall'una parte è quasi impossibile scacciare dalla saliretina tutta l'acqua che contiene, senza scomporla, dall'altra la sua combustione non è mai totale, per cui una porzione di carbonio sfugge sempre all'analisi.

Avendo osservato che la saligenina trattata cogli acidi si trasforma prontamente in saliretina, senza altro prodotto, ho cercato di stabilire la composizione di quest'ultima con un'esperienza indiretta, partendo dalla nota formula della saligenina, e dalla quantità di acqua che questa abbandona nel trasformarsi in saliretina.

In un'esperienza di tal natura 1g,044 di saligenina trattata con acido idroclorico diluito fornì 0g,8835 di saliretina diseccata tra 120° e 130° in una corrente d'aria secca. Secondo questo dato, cento parti di saligenina lasciano sviluppare 15,39 di acqua per passare allo stato di saliretina, cioè due equivalenti. Laonde se dalla formula della saligenina si sottrae l'idrogeno e l'ossigeno di due equivalenti d'acqua, ciò che resta sarà la formula della saliretina:

$$C^{14}H^{8}O^{4} = \text{Saligenina}$$
$$-H^{2}O^{2} = 2 \text{ eq. d'acqua}$$
$$C^{14}H^{6}O^{2} = \text{Saliretina}$$

La saliretina ha per conseguenza la stessa composizione che l'essenza di mandorle amare, la benzoina e gli altri corpi isomeri con questi ultimi.

Acido clorofenisico. — Facendo passare del gas cloro in una soluzione acquosa di saligenina, il liquido s'intorbida e comincia a depositare una specie di resina, che sulle prime è di color giallo; poscia divien rossa e si raduna in fondo. Per favorire l'azione chimica giova introdurre il liquido in una boccia smerigliata, di un volume quattro o cinque volte maggiore di quello della soluzione, farvi passare del cloro a traverso, diguazzare la mescolanza per facilitare l'assorbimento del gas. La soluzione si carica a poco a poco di acido idroclorico, la sua temperatura s'innalza di alquanti gradi, finalmente si vede comparire un deposito cristallino,

bianco e voluminoso in seno del liquido, e nel tempo stesso il corpo resinoso dianzi rammentato si assoda in massa cristallina di color giallo-rossastro. Il prodotto essenziale dell'operazione precedente è solido e cristallizzato; ma vi sono unite delle quantità variabili di una materia oleosa, di color giallo-aranciato, la quale tinge tutta la massa del suo colore.

La purificazione del corpo cristallizzato presenta delle difficoltà insormontabili, e non mi è riuscito ottenerla in una maniera assoluta. Il metodo che ho sperimentato migliore consiste nel sottomettere il prodotto bruto a ripetute distillazioni sull'acido solforico concentrato. La maggior parte della sostanza oleosa resta in tal modo carbonizzata e distrutta, sviluppando acido idroclorico ed acido solforoso in abbondanza: il corpo cristallizzato, al contrario, distilla senza aver sofferto alterazioni di sorta. Dopo tre o quattro di tali distillazioni, il prodotto che prima era di color rosso, è appena giallo. Si fa fondere nell'acqua bollente e si agita, rinnovando il liquido finchè quest'ultimo cessa di colorarsi in porpora; allora si lascia solidificare, si asciuga e si distilla solo. Lo stesso trattamento dovrebbe rinnovarsi una seconda ed anche una terza volta dove il prodotto non fosse del tutto puro e si mostrasse tuttora colorato.

La sostanza in esame, recentemente ottenuta, si presenta in massa cristallina, semitrasparente e quasi affatto priva di colore. Il suo odore è penetrantissimo e persistente. Lasciata in vasi chiusi, si trova dopo un certo tempo parzialmente sublimata in minutissimi cristalli aciculari, che restano attaccati all'interna superficie del vaso e sui pezzi della stessa sostanza. Col tempo tutto finisce per cristallizzare.

Non si discioglie sensibilmente nell'acqua all'ordinaria temperatura, ed è appena solubile nell'acqua bollente. Al contrario è solubilissima nell'alcoole, nell'etere, negli olii grassi e volatili, e nella potassa caustica. L'ammoniaca la discioglie egualmente: la soluzione è gialla, e coll'evaporazione spontanea produce degli aghetti cristallini dello stesso colore.

Alla temperatura di 58° si fonde in un liquido trasparente che ha il colore e l'aspetto dell'olio di uliva, e col raffreddamento cristallizza. A 256° bolle e si volatilizza, senza che la temperatura si

innalzi in tutta la durata dell'operazione, lasciando in ultimo una traccia inapprezzabile di residuo carbonoso. Il suo vapore si accende facilmente e brucia con fiamma cerchiata di verde, la quale spande vapori di acido idroclorico.

Le proprietà della sostanza in esame sono quelle stesse che il signor Laurent ha riconosciute nell'acido clorofenisico, da lui scoperto sottoponendo l'acido fenico all'azione del cloro. La composizione elementare conduce esattamente alla formula dell'acido clorofenisico, la quale è $OH + C^{12}H^{2}Ch^{3}O$ per l'acido libero: quindi non si può dubitare dell'identità de' due corpi.

Le analisi seguenti sono state fatte su due prodotti diversi:

Primo prodotto

0g,2435 Acido clorofenisico diedero
0.041 Acqua
0,3195 Acido carbonico
0g,271 Acido clorofenisico diedero
0,583 Cloruro d'argento

Secondo prodotto

0g,2595 Acido clorofenisico
0,0425 Acqua
0,343 Acido carbonico
0g,298 Acido clorofenisico
0,6505 Cloruro d'argento

Questi dati tradotti in centesimi, menano alla composizione infrascritta:

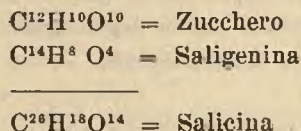
	Esperienza I.	II.	*Calcolo*
Carbonio	35,78	36,04	36,50
Idrogeno	1,87	1,82	1,52
Cloro	53,07	53,85	53,86
Ossigeno	9,28	8,29	8,12

Vedremo in seguito altri composti clorurati, i quali evidentemente derivano dalla reazione del cloro sulla saligenina, e ciò nonostante non si possono ottenere esponendo la saligenina libera all'azione diretta del cloro. Tali composti hanno origine quando si fa passare del cloro in una mescolanza di acqua e di salicina, e re-

stano combinati collo zucchero. I nuovi prodotti si riferiscono allo stesso tipo della salicina, e si decompongono allo stesso modo in contatto della sinaptasia. Si profitta appunto di tale proprietà per procacciarsi i composti clorurati dalla saligenina, che precedono la sua trasformazione in acido clorofenisico.

* * *

Da tutto quel che precede si raccoglie esser la salicina un composto naturale di due diverse sostanze organiche isolabili, cioè la saligenina e lo zucchero d'uva. La sua formula dipende necessariamente da tale composizione mentre

$$C^{12}H^{10}O^{10} = \text{Zucchero}$$
$$C^{14}H^{8}O^{4} = \text{Saligenina}$$
$$\overline{C^{26}H^{18}O^{14} = \text{Salicina}}$$

L'accordo che si osserva tra la composizione calcolata e i risultati delle analisi conferma sempre più l'esattezza della formula adottata, come si rileva dall'annesso confronto:

	I.	II.	III.
Salicina impiegata	0,406	0,371	0,276
Acqua ottenuta	0,233	0,214	0,160
Acido carbonico ottenuto . .	0,817	0,738	0,554

Secondo questi dati, 100 parti di salicina devono contenere:

	I.	II.	III.
Carbonio	54,87	54,24	54,73
Idrogeno	6,36	6,39	6,43
Ossigeno	38,77	39,37	38,84

Il calcolo darebbe:

Carbonio 54,55; Idrogeno 6,29; Ossigeno 39,16.

Sicchè l'accordo non potrebbe essere più soddisfacente. Inoltre vari chimici, come Erdmann e Marchand, Mulder, Liebig, hanno ripetuto dopo di me l'analisi della salicina e sono giunti agli stessi risultati; perciò la composizione di questa sostanza si può riguardare ormai come ben conosciuta.

I numerosi prodotti che risultano dalla decomposizione della salicina sono identici con quelli che lo zucchero e la saligenina forniscono, ciascuno separatamente, quando si sottopongono alle stesse reazioni. Quindi le svariate metamorfosi che la salicina è capace di subire, si possono in modo semplicissimo dedurre da quelle de' suoi componenti.

Per rendere più evidente questo fatto fondamentale della sua storia, ho aggiunto qui appresso un quadro comparativo de' prodotti che si formano per l'azione degli stessi reagenti sulla saligenina, sullo zucchero e sulla salicina.

Reagenti adoperati	Prodotti della saligenina	Prodotti dello zucchero d'uva	Prodotti della salicina
Acido cromico	Idruro di salicile	Acido formico e carbonico	Idruro di salicile, acido formico, acido carbonico
Acido solforico e biossido di manganese	Acido formico e carbonico	Acido formico e carbonico	Acido formico e carbonico
Acido nitrico concentrato	Acido carbazotico	Acido ossalico	Acido carboazotico e acido ossalico
Potassa in fusione	Acido salicilico	Acido ossalico	Acido salicilico e acido ossalico
Acidi diluiti	Saliretina	Zuccaro d'uva	Saliretina e zuccaro di uva
Acido solforico concentrato	Rutilina	Zuccaro d'uva	Rutilina e zuccaro d'uva

Onde si vede chiaramente, che la salicina decomponendosi produce quegli stessi corpi che separatamente risultano dalla decomposizione della saligenina e dello zucchero. Ed ecco come la storia di questa sostanza, apparentemente così complicata, è divenuta di una mirabile semplicità, dappoichè si conosce la natura de' suoi componenti immediati.

Noi ignoriamo tuttavia l'intima costituzione della più gran

parte dei corpi organici: però la loro storia ci sembra oscura; molte delle loro metamorfosi incomprensibili. Verrà tempo per altro in cui potremo precisare quali trasformazioni una sostanza organica è capace di subire ed in quali circostanze come appunto in chimica minerale null'altro sapendo della storia di un sale, che l'acido e l'ossido da cui è composto, possiamo nientedimeno additarne i principali caratteri, e antivedere l'azione che vi spiegherà tale o tal altro reagente. Ma per arrivare a così fatto intendimento è mestieri conoscere quali sono i componenti immediati delle materie organiche; bisogna poterli ottenere isolati per esaminare i loro caratteri e i prodotti delle loro reazioni. Ora questo scopo, comechè difficile a conseguirsi, è non pertanto il segno cui mirano concordemente i lavori de' più illustri chimici moderni. Quindi dobbiamo attenderci che i loro sforzi non siano per riuscir vani, sopratutto dove si ponga mente ai rapidi progressi che la chimica organica ha fatti in questi ultimi anni, ed all'attività meravigliosa colla quale si lavora oggigiorno.

Intanto i fatti relativi alla storia della salicina, e sopratutto le varie trasformazioni onde questa sostanza è capace, tracciano naturalmente il metodo che si potrebbe tenere per indagare la natura delle altre che colla salicina hanno qualche somiglianza. Ecco un principio che mi ha servito di guida in questa lunga serie di ricerche, e che io credo applicabile a molti casi speciali.

Le sostanze organiche di una costituzione molto semplice, come, a modo d'esempio, lo zucchero; i corpi della serie degli alcooli e i loro derivati; i congeneri dell'acido acetico, dell'acido benzoico, la glicerina, gli acidi grassi, ecc., rappresentano in chimica organica i composti binari della chimica minerale, cioè gli acidi, gli ossidi, i cloruri, i solfuri, ecc. I corpi di questa categoria decomponendosi sotto l'influenza di un dato agente, passano per diversi gradi di alterazione consecutiva, ed in ultimo si trasformano in un prodotto unico e caratteristico di quella reazione. Lo zucchero trattato con acido nitrico si converte prima in acido saccarico, quindi, in acido ossalico. L'acido stearico messo nelle medesime condizioni produce successivamente dell'acido margarico, dell'acido suberico, dell'acido succinico. L'acido fenico finisce per trasformarsi in acido carbazotico. Quindi i prodotti caratteri-

stici che si ottengono facendo agire l'acido nitrico sullo zucchero, sull'acido stearico, sull'acido fenico sono corrispondentemente l'acido ossalico, l'acido succinico, l'acido carbazotico.

Al contrario le materie organiche che si chiamano complesse, coniugate o copulate, siano indifferenti come la salicina, l'amigdalina, la florizzina; siano di natura acida come l'acido urico, l'acido tartrico, l'acido citrico, ecc., corrispondono le une ai sali neutri, le altre ai sali acidi della chimica minerale. In tutti i casi decomponendosi ingenerano corpi di natura diversa, i quali derivano dalla metamorfosi de' loro principii componenti. Per questa ragione gli ultimi prodotti della decomposizione della stearina sotto l'influenza dell'acido nitrico sono l'acido ossalico e l'acido succinico, il primo de' quali deriva dalla glicerina, il secondo dall'acido stearico. Sottoponendo la stearina alla distillazione, oltre i gas carburati che si sviluppano e che risultano indistintamente dalla distribuzione ignea di ogni materia organica, si raccoglie nel recipiente dell'acido margarico e dell'acroleina. Infine in ogni reazione si mostrano i prodotti della metamorfosi de' corpi componenti la stearina; l'acroleina deriva dalla glicerina, l'acido margarico dall'acido stearico.

Ciò posto, quante volte esaminando una materia organica si ottengono in ciascuna reazione prodotti diversi, e non aventi nessun rapporto di somiglianza non è possibile che tali prodotti abbiano un'origine comune: lo stesso corpo non può produrre simultaneamente acido carbazotico ed acido ossalico, acido margarico ed acroleina. Se questo caso si presenta, è segno che la sostanza primitiva è un composto di corpi differenti; e bisogna indagare la natura di questi dalle stesse loro metamorfosi, come nelle analisi dei composti minerali dalle reazioni che si ottengono si rimonta alla conoscenza dei corpi da cui sono prodotte. Se un tal metodo d'investigazione diventasse in chimica organica di un uso generale, ne seguiterebbero due principalissimi vantaggi. Primieramente si moltiplicherebbero le indagini per chiarire la natura de' corpi ancora mal conosciuti. Secondariamente, anzichè vagare in vane speculazioni, le ipotesi relative alla costituzione de' corpi si troverebbero circoscritti nei limiti segnati dall'esperienza.

Azione del cloro sulla salicina.

Il cloro spiega sulla salicina un'azione diversa a seconda delle circostanze che accompagnano la reazione. Per la qual cosa si ottengono prodotti differenti secondo che si opera a secco ovvero in presenza dell'acqua, a caldo ovvero alla temperatura atmosferica.

Quando si fa passare del gas cloro sulla salicina cristallizzata, comincia immediatamente a svilupparsi gran quantità di acido idroclorico, e nel tempo stesso la salicina si converte gradatamente in una sostanza resinoide rossastra della consistenza della trementina comune. Un risultato presso a poco identico si ottiene facendo passare del gas cloro in una soluzione di salicina riscaldata ad una temperatura di circa 80°. Nientemeno il corpo resinoide che si forma nelle condizioni accennate, è un prodotto di alterazione, il quale risulta dall'azione combinata del cloro e dello acido idroclorico, come appresso si vedrà.

Clorosalicina. — Per evitare siffatte complicazioni ed ottenere allo stato puro i prodotti che derivano immediatamente dall'azione del cloro sulla salicina, bisogna condurre l'operazione nel modo che passo a descrivere. Si riduce la salicina in polvere finissima, e si stempera in una quadrupla quantità di acqua; poscia nella mescolanza si fa passare senza interruzione una corrente di gas cloro, il quale prima di arrivare sulla salicina passa per una boccia d'acqua, ove lascia ogni vestigio di acido idroclorico. La salicina mano mano si discioglie, il liquido diventa di color giallo, ed acquista reazioni leggermente acide dovute all'acido idroclorico che si genera durante la reazione. A capo di certo tempo la soluzione che prima era trasparente, s'intorbida, e comincia a precipitarsi una sostanza cristallina d'aspetto perlaceo e di color bianco traente al giallo. Questo precipitato cresce rapidamente, talchè in poco tempo tutto si riduce in una specie di poltiglia, nella quale il gas non passa che con molta difficoltà. Questo corpo cristallizzato costituisce il primo prodotto dell'azione del cloro sulla salicina: lo distinguerò dagli altri col nome di *clorosalicina.*

Per depurarlo si filtra a traverso un pezzo di tela fitta, si

comprime il residuo per separarne l'acqua madre, si lava con un po' d'acqua fredda, e si pone a seccare fra carta sugante. Ciò fatto si polverizza la massa diseccata, s'introduce in una boccia a tappo smerigliato, vi si affonde dell'etere, e si diguazza la mescolanza. L'etere discioglie qualche traccia di una sostanza resinosa giallo-rossastra, e lascia intatta la clorosalicina in polvere bianca. Per averla cristallizzata basta disciorla nell'acqua bollente, finchè questa ne sia satura ed abbandonare la soluzione ad un tranquillo raffreddamento.

Si potrebbe ancora purgarla dalla resina rossastra facendo cristallizzare il prodotto brutto in una debole soluzione d'ammoniaca. Nondimeno con questo processo il liquido si colora in bruno, ed i cristalli ancora si mostrano leggermente colorati, almeno dopo la prima cristallizzazione.

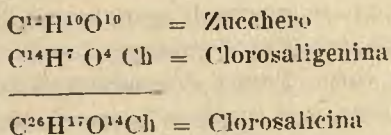
La clorosalicina è una sostanza leggiera, cristallizzata in lunghi aghi asbestiformi, solubile nell'acqua e nell'alcoole, insolubile nell'etere. Esposta all'azione del calore, prima perde l'acqua di cristallizzazione, poscia si fonde in un liquido trasparente, in ultimo si scompone, sviluppando vapori di acido idroclorico e lasciando un residuo di carbone rigonfiato e poroso. Il suo sapore è amaro come quello della salicina, e non ha punto odore quando è pura.

L'acido solforico concentrato la discioglie in un liquido di color rossastro. Gli acidi diluiti la trasformano col riscaldamento in una sostanza resinosa gialla, che contiene tutto il cloro della clorosalicina, ed in zucchero d'uva che resta disciolto nel liquido. Le soluzioni alcaline la disciolgono abbondantemente senza scomporla, cosicchè, neutralizzato l'alcali per mezzo di un acido, la clorosalicina torna a cristallizzare.

La sinaptasia opera su questa sostanza come sulla salicina, e però dopo poche ore di contatto la scompone totalmente. Il liquido rende azzurre le soluzioni de' sali di perossido di ferro, e contiene dello zucchero e della clorosaligenina, cioè della saligenina in cui un equivalente di cloro tiene il luogo di un equivalente di idrogeno. Trattando con etere la soluzione mista, si arriva ad estrarre tutta la clorosaligenina. Il liquido acquoso evaporato lascia lo zucchero d'uva. Infine si riproducono in questa occasione tutti i

fenomeni che si osservano nella decomposizione della salicina, e si ottengono gli stessi prodotti, salvo la saligenina, che è surrogata dalla clorosaligenina.

La clorosalicina è per conseguenza composta di zucchero d'uva e di clorosaligenina, e si risolve ne' suoi componenti immediati per l'azione degli stessi corpi che scompongono la salicina. Il cloro adunque reagendo sulla salicina non attacca lo zucchero, ma spiega tutta la sua azione sulla saligenina, rimpiazzando porzione dell'idrogeno di quella. Secondo questi dati la formula della clorosalicina anidra dev'essere

$$C^{12}H^{10}O^{10} = \text{Zucchero}$$
$$C^{14}H^{7}O^{4}Ch = \text{Clorosaligenina}$$
$$\overline{C^{26}H^{17}O^{14}Ch = \text{Clorosalicina}}$$

la quale non differisce da quella della salicina che per contenere un equivalente di cloro invece di un equivalente d'idrogeno.

La clorosalicina cristallizzata contiene inoltre quattro equivalenti d'acqua, che si sviluppano alla temperatura di 100°. Difatto 1g,0545 di questa sostanza riscaldati per molto tempo fra 100° e 110° in una corrente d'aria secca, provarono una perdita di 0g,107, corrispondente 10,14 d'acqua per 100. La quantità calcolata sulla formula $C^{26}H^{17}O^{14}Ch + 4$ acq. sarebbe 10,10. D'altra parte

I. 0g,5195 clorosalicina cristallizzata produssero 0,285 acqua e 0,828 acido carbonico;

II. 0,3155 idem. 0,176 acqua e 0,505 acido carbonico;

0,9855 idem. 0,3975 cloruro d'argento.

Onde si cava per cento parti di clorosalicina cristallizzata:

	Esperienza I.	*Esperienza* II.	*Calcolo*
Carbonio	43,46	43,65	43,76
Idrogeno	6,09	6,20	5,89
Ossigeno	40,49	40,19	40,39
Cloro	9,96	9,96	9,96

Biclorosalicina. — Questa sostanza somiglia moltissimo alla precedente, tanto per il metodo con cui si prepara, quanto pei suoi caratteri particolari. Differisce dalla salicina in quanto che due equivalenti di cloro vi tengono il luogo di due equivalenti d'idrogeno, e per questa ragione le ho dato il nome di *biclorosalicina*.

Per prepararla si può far passare del cloro sul composto precedente ridotto in polvere e stemperato nell'acqua, ovvero sulla salicina stessa, fintantochè sia cessato ogni indizio di azione chimica. Come l'operazione è abbastanza lunga, si risparmia molto tempo valendosi del mezzo seguente:

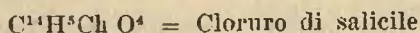
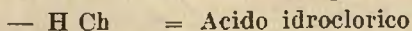
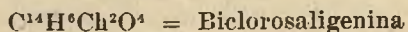
Si ripartisce la quantità di salicina destinata all'esperienza in due bocce spaziose munite di tappo smerigliato, si mette in ciascuna una certa quantità d'acqua e si agita per favorire la mistione dei due corpi. Poscia si comincia a far passare del cloro in una delle bocce, e si continua tanto che il gas viene assorbito con rapidità. Quando l'azione chimica comincia a rallentarsi, si aspetta che la boccia sia piena di gas, si chiude col suo turaccio e si diguazza vivamente: il cloro viene per tal modo completamente assorbito, nel liquido si discioglie dell'acido idroclorico, e la salicina si va mano mano clorurando. Mentre ciò si pratica dall'una parte, dall'altra si fa passare del cloro nella seconda bottiglia, sulla quale si ripetono le stesse operazioni che sono state fatte sulla prima, e così si continua a fare alternativamente finchè il cloro non vi ha più azione. Verso la fine, essendo lentissimo l'assorbimento, per favorirlo giova esporre il miscuglio all'azione de' raggi solari diretti. Quando, malgrado tale precauzione, il liquido cessa di scolorarsi, e nell'interno della boccia persiste il colore giallo verdastro caratteristico del cloro, l'operazione si può riguardare come finita.

Il prodotto bruto è giallo, e per depurarlo si tiene lo stesso metodo che s'impiega per depurare il composto precedente, cioè si tratta prima coll'etere e poscia si fa cristallizzare sciogliendolo nell'acqua calda.

Allo stato puro la biclorosalicina forma de' lunghi aghi setosi, bianchi come la neve, che sembrano de' prismi quadrangolari. Nell'acqua fredda è appena solubile, nell'acqua calda pochissimo;

discretamente nell'alcoole, quasi insolubile nell'etere. Il suo sapore è amaro, e non ha punto odore.

Riscaldata a 100° abbandona tutta l'acqua di cristallizzazione che contiene, cioè due equivalenti. Ad una temperatura maggiore si fonde in un liquido trasparente, il quale raffreddandosi si solidifica in massa vetrosa, senza indizio di cristallizzazione. Ad un più forte grado di calore si scompone, producendo de' vapori infiammabili che bruciano con fiamma cerchiata di verde, e lascia un residuo carbonoso. Colla distillazione si trasforma in un liquido acido, in fondo al quale si deposita un olio colorato. Il liquido tinge in paonazzo il sesquicloruro di ferro e tale reazione pare dovuta ad un po' di cloruro di salicile. Difatti vedremo tra poco essere la biclorosalicina composta di zucchero e di un'altra sostanza la quale deriva dalla clorurazione della saligenina, e differisce da quella perchè al posto di due equivalenti d'idrogeno ve ne sono altrettanti di cloro. Questa ultima ha una composizione rappresentata dalla formula $C^{14}H^{6}Ch^{2}O^{4}$, dalla quale sottraendo un equivalente di acido idroclorico, resta esattamente del cloruro di salicile:

$$C^{14}H^{6}Ch^{2}O^{4} = \text{Biclorosaligenina}$$
$$- \; H\,Ch = \text{Acido idroclorico}$$
$$C^{14}H^{5}Ch\,O^{4} = \text{Cloruro di salicile}$$

Da ciò s'intende come per l'azione di un'alta temperatura la biclorosaligenina decomponendosi si possa risolvere in due altri prodotti più stabili, cioè il cloruro di salicile e l'acido idroclorico.

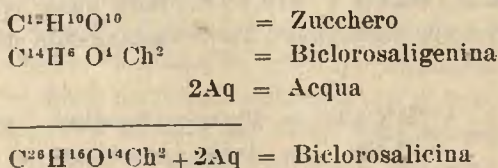
La soluzione acquosa di questa sostanza non è punto alterata dal nitrato d'argento, dai sali di mercurio, di piombo e di rame. Non ha azione alcuna sulle carte reagenti, non colora il sesquicloruro di ferro.

L'acido solforico concentrato discioglie la biclorosalicina senza colorarsi. Gli acidi diluiti la trasformano in una resina di color rossastro, e nel liquido resta disciolto dello zucchero d'uva, il quale si può isolare collo stesso metodo che ho indicato per ottenere lo zucchero dalla salicina decomposta cogli stessi agenti.

Qualora si mette della biclorosalicina ridotta in polvere in una soluzione acquosa di sinaptasia, a capo di poco tempo si osservano fenomeni in tutto simili a quelli che si notano colla salicina e colla clorosalicina poste nelle stesse condizioni. La biclorosalicina decomponendosi si risolve in zucchero e biclorosaligenina, ed il liquido saggiato col percloruro di ferro prende un color turchino carico, somigliantissimo a quello che produce la saligenina. Contuttociò la decomposizione in tal caso è molto limitata e si arresta probabilmente dachè la soluzione è satura di biclorosaligenina. Ora quest'ultima sostanza essendo appena solubile nell'acqua alla ordinaria temperatura, la quantità che se ne forma dev'essere di necessità tenuissima.

La potassa disciolta nell'acqua non altera la biclorosalicina, ma la rende più solubile che non sarebbe nell'acqua pura. Neutralizzato l'alcali per mezzo di un acido, la sostanza cristallizza.

La biclorosalicina contiene:

$C^{12}H^{10}O^{10}$	=	Zucchero
$C^{14}H^{6}\ O^{4}\ Ch^{2}$	=	Biclorosaligenina
$2Aq$	=	Acqua
$C^{26}H^{16}O^{14}Ch^{2}+2Aq$	=	Biclorosalicina

I risultati delle analisi concordano coi numeri indicati dalla teoria.

I. 0g,303 biclorosalicina produssero 0,139 acqua e 0,463 acido carbonico;

II. 0,414 idem. 0,191 acqua, 0,632 acido carbonico.

0,481 idem. 0,3695 cloruro d'argento.

Onde si cava la composizione seguente:

	Esperienza I.	*Esperienza* II.	*Calcolo*
Carbonio	41,67	41,63	41,93
Idrogeno	5,09	5,12	4,84
Cloro	18,95	18,95	18,82
Ossigeno	34,29	34,30	34,41

Per l'acqua di cristallizzazione ottenni, in due sperienze diverse, 4,95 e 5,04 per cento: il calcolo darebbe 4,84.

All'ordinaria temperatura il cloro non ha nessuna azione sul composto precedente, ma se si riscalda il liquido senza interrompere lo sviluppo gazoso, ad un certo periodo dell'operazione si precipita un corpo resinoso di color rosso. Questo ultimo sebbene contenga più cloro della biclorosalicina, nondimeno non è il prodotto di una clorurazione ulteriore, ma proviene semplicemente dalla decomposizione della biclorosalicina operata dall'acido idroclorico libero formatosi nel liquido, e si può ottenere direttamente scaldando la biclorosalicina in una soluzione di acido idroclorico, o di altro acido.

Perclorosalicina. — Volendo produrre un composto più clorurato de' precedenti, bisogna adunque far passare del cloro sulla biclorosalicina ad una temperatura maggiore dell'ordinaria, e preservare il prodotto dall'azione decomponente dell'acido idroclorico. Per soddisfare a tali condizioni si scioglie della biclorosalicina nell'acqua scaldata tra 60 e 80 gradi, si mettono nella soluzione de' pezzetti di marmo, e si comincia a farvi passare del cloro, cercando di mantenere la temperatura del liquido fra i limiti di sopra accennati per tutta la durata dell'operazione. Il cloro viene assorbito; si forma dell'acido idroclorico, il quale non appena prodotto resta neutralizzato dal marmo; finalmente comincia a precipitarsi una sostanza gialla e cristallina, che è la perclorosalicina, impura.

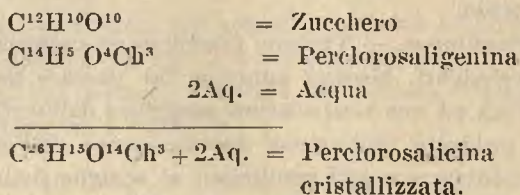
Per depurarla si diguazza un paio di volte con etere il prodotto brutto dell'operazione precedente, poscia si fa cristallizzare disciogliendolo in un miscuglio bollente di acqua e di alcoole. La perclorosalicina così ottenuta si presenta in aghetti corti e di color gialliccio i quali probabilmente finirebbero per diventar bianchi del tutto dopo ripetute cristallizzazioni.

La perclorosalicina è quasi affatto insolubile nell'acqua fredda, e si scioglie pochissimo nell'acqua bollente: il suo miglior dissolvente è l'alcoole acquoso. Il suo sapore è amaro; e non ha odore quando è pura.

Riscaldata a 100 gradi perde due equivalenti d'acqua di cristallizzazione; ad una temperatura maggiore si fonde, in ultimo si scompone.

La composizione di questa sostanza diseccata a 100 gradi conduce ad una formula, che differisce da quella della salicina perchè tre equivalenti di idrogeno vi sono rimpiazzati da altrettanti equivalenti di cloro. Si può adunque ritenere come un composto di zucchero d'uva e di perclorosaligenina, che è quanto dire, saligenina in cui tre equivalenti di cloro stanno invece di tre equivalenti di idrogeno. Oltre a ciò la perclorosalicina cristallizzata contiene, come il composto precedente, due equivalenti di acqua di cristallizzazione eliminabili alla temperatura di 100 gradi, dimodochè tutti i suoi elementi riuniti danno:

$C^{12}H^{10}O^{10}$ = Zucchero
$C^{14}H^{5}O^{4}Ch^{3}$ = Perclorosaligenina
$2Aq.$ = Acqua

$C^{26}H^{15}O^{14}Ch^{3} + 2Aq.$ = Perclorosalicina cristallizzata.

Le analisi ed il calcolo conducono concordemente agli stessi risultati, come si può dedurre dai numeri seguenti:

I. 0,366 Perclorosalicina produssero 0,145 acqua e 0,514 acido carbonico:

II. 0,180 idem. 0,070 acqua e 0,253 acido carbonico;
0,287 idem. 0,0302 cloruro d'argento.

Ossia per 100 parti di sostanza:

	Esperienza I.	II.	*Calcolo*
Carbonio	38,29	38,00	38,29
Idrogeno	4,40	4,32	4,17
Ossigeno	31,31	31,68	31,41
Cloro	26,00	26,00	26,13

Quanto all'acqua, ho trovato che riscaldando della perclorosalicina alla temperatura di 100° in una corrente di aria secca, perdeva 4,48 per cento del suo peso. Nella supposizione che tal perdita

corrisponda a due equivalenti d'acqua, la quantità indicata dalla teoria sarebbe 4,42.

Stabilita per tal modo la composizione elementare, ho voluto ancora assicurarmi se esponendo la sostanza in esame all'azione decomponente della sinaptasia, avrei ottenuto dello zucchero e della perclorosaligenina, come portava ad ammettere l'analogia della perclorosalicina coi composti clorurati precedentemente descritti. Difatto messa della perclorosalicina in una soluzione di sinaptasia, e saggiato a capo di certo tempo il liquido con una soluzione di percloruro di ferro, compariva il solito color turchino caratteristico di tali decomposizioni. Nondimeno essendo la perclorosalicina pochissimo solubile nell'acqua, la quantità che se ne decompone col mezzo indicato è piccolissima. Questa circostanza mi ha sinora impedito di esaminare allo stato libero la perclorosaligenina che si forma in tale decomposizione.

Clorosaligenina. — Quante volte si tratta la clorosalicina con la sinaptasia, come si è già detto praticarsi per la salicina, si ottiene dello zucchero ed un nuovo corpo, il quale ha grandissima somiglianza colla saligenina non solo per le sue esterne proprietà, ma ancora per la composizione e per l'azione che vi spiegano i reagenti. Solo ne differisce perchè un equivalente di cloro vi tiene il luogo di un equivalente d'idrogeno, e per tal ragione l'ho chiamata *clorosaligenina*. La sua formola, come appresso sarà dimostrato, è $C^{14}H^7ClO^4$.

La clorosaligenina si prepara collo stesso metodo che si tiene per estrarre la saligenina dalla salicina. Perciò si stempera la clorosalicina nell'acqua, vi si aggiunge un po' di sinaptasia, e si riscalda il miscuglio in un bagno di acqua tiepida ad una temperatura che non oltrepassi 40°. Il liquido dibattuto con etere, cede a quest'ultimo la clorosaligenina prodotta durante la reazione, la quale poi cristallizza evaporando il liquido a un dolce grado di calore. Per depurarla completamente basta sottoporla ad una seconda cristallizzazione sciogliendola nell'acqua bollente: col raffreddamento del liquido la clorosaligenina cristallizza in larghe lamine, le quali hanno la stessa apparenza della saligenina.

La clorosaligenina si assomiglia alla saligenina a tal segno, che non sarebbe possibile distinguere questi due corpi alla semplice

vista. E' com'essa d'aspetto perlaceo, untuosa al tatto, di sapore leggermente amaro, solubile nell'acqua, nell'alcoole e nell'etere. Riscaldata cogli acidi diluiti, si converte parimenti in un corpo resinoide insolubile che si precipita. Il solo carattere che possa servire a differenziarla è che l'acido solforico concentrato le comunica un bel color verde carico, mentre colora in rosso la saligenina.

L'analisi di questa sostanza mi ha dato:

	Esperienza		
	I.	II.	III.
Clorosaligenina	0,370	0,3815	0,402
Acqua	0,155	0,1595	»
Acido carbonico	0,7165	0,737	»
Cloruro d'argento	»	»	0,364

Il che, sopra 100 parti, corrisponde a

	Esperienza			Calcolo
	I.	II.	III.	
Carbonio	52,81	52,68	»	53,16
Idrogeno	4,64	4,64	»	4,43
Cloro			22,34	22,15
Ossigeno	20,21	20,88		20,26

Quanto alla biclorosaligenina, si produce in così piccola quantità per la reazione della sinaptasia sulla biclorosalicina, che non sono ancora riescito a procurarmene abbastanza per farne l'analisi. Ciononostante ho potuto verificare le seguenti proprietà. Nell'acqua fredda è pochissimo solubile, ma si scioglie benissimo nell'alcoole e nell'etere. Nell'acqua bollente si fonde, e resta liquida anche dopo essersi raffreddata; nondimeno lasciata per più giorni a se stessa si solidifica e cristallizza; scaldata cogli acidi liberi si resinifica. La sua soluzione acquosa prende un bel colore turchino coi sali di perossido di ferro.

Sebbene, come ho già detto, io non abbia analizzato questa sostanza, pure essendo nota la composizione della biclorosalicina ed i prodotti che risultano dalla decomposizione di essa, si può dedurre con sicurezza la formula della biclorosaligenina, la quale dev'essere $C^{14}H^{6}O^{4}Ch^{2}$.

Per ragioni della stessa natura non ho potuto esaminare ancora la perclorosaligenina; ma la sua formula dipende immediatamente da quella della perclorosalicina. Sottraendo da questa ultima un equivalente di zucchero, resta per la perclorosaligenina $C^{14}H^{5}Ch^{3}O^{4}$.

Da quanto sinora ho esposto circa l'azione del cloro sulla salicina, si raccoglie che quest'ultima perdendo uno, due, tre equivalenti d'idrogeno, prende invece uno, due, tre equivalenti di cloro, e dà origine in tal modo a tre composti diversi. Ho già dimostrato essere la salicina un composto di due sostanze, le quali si possono separare per l'azione degli acidi e della sinaptasia. I prodotti che si ottengono esponendo la salicina all'azione del cloro sono anche essi composti di due principii, e si decompongono in contatto degli stessi agenti. Qualora la salicina trattata col gas cloro perde uno, due, tre equivalenti d'idrogeno, acquistando invece altrettanti equivalenti di cloro, la reazione si stabilisce tra il cloro e la saligenina che vi è contenuta: lo zucchero al contrario resta inalterato. Per questa ragione decomponendo i prodotti clorurati della salicina per mezzo della sinaptasia si ottengono due corpi: l'uno contiene tutto il cloro della materia organica, e si riferisce al tipo della saligenina; l'altro comune a tutti i corpi di questa serie, non è altro che zucchero d'uva.

D'altra parte la saligenina e i corpi clorurati che da essa derivano hanno tutti la proprietà di trasformarsi in resine per la azione degli acidi. E' probabilissimo che tutte queste sostanze resinose, tanto somiglianti per la loro proprietà, siano dei composti dello stesso tipo, ed abbiano colla saliretina gli stessi rapporti di composizione che si riscontrano tra la saligenina, la clorosaligenina, la biclorosaligenina e la perclorosaligenina. In tal caso i nomi più adatti per distinguere tali composti sarebbero quelli di *saliretina, clorosaliretina, biclorosaliretina, perclorosaliretina.*

Azione dell'acido nitrico sulla salicina.

Quando si mette della salicina pura e cristallizzata a contatto coll'acido nitrico, si manifestano dei fenomeni variabilissimi a seconda della concentrazione dell'acido impiegato e della temperatura della mescolanza. I prodotti che risultano da tale reazione differiscono anch'essi per le cagioni mentovate, ond'è che nel farne la storia stimo indispensabile di ben precisare le condizioni di cui hanno origine.

Se si tratta la salicina con acido nitrico debole, per esempio da 15 o 20 gradi dell'areometro di Beaumé, e si abbandona il miscuglio alla temperatura dell'ambiente, si forma a poco a poco una soluzione leggermente colorata in giallo, e si sviluppa appena qualche traccia di acido carbonico. A capo di certo tempo si trova in fondo del liquido una sostanza cristallizzata ed abbondante, alla quale ho dato il nome di *elicina*. Questo corpo è neutro, non contiene azoto, e possiede la proprietà importante e caratteristica di trasformarsi in zucchero ed in idruro di salicile in moltissime circostanze.

Impiegando un acido più concentrato, per esempio, a 24 gradi Beaumé, la soluzione della salicina si opera più rapidamente, ed il liquido si colora in giallo. Nel tempo stesso si sviluppano delle bollicine gazose formate di acido carbonico e di ossido d'azoto, ed infine si deposita una sostanza cristallizzata in aghi finissimi, la quale per alcuni caratteri somiglia all'acido anilico, sebbene per altri ne differisca. Questo corpo, che per tal ragione chiamerò *acido anilotico*, contiene dell'azoto in combinazione, ha per le basi una forte affinità, e non produce idruro di salicile in nessuna occasione. Infine differisce completamente dall'elicina sì per le proprietà che per la composizione elementare.

Se si riscalda un miscuglio di salicina e di acido nitrico, si formano altri prodotti che variano a seconda della concentrazione dell'acido. Tali sono certe materie resinose di color giallo e di consistenza variabile, l'acido anilico, alcuni nuovi acidi azotati, ed in ultimo l'acido carbazotico.

In questa Memoria descriverò soltanto l'elicina e l'acido anilotico. Quanto ai rimanenti prodotti, conto di farne l'oggetto di un altro lavoro.

Elicina. — L'elicina, come ho già fatto notare, è il primo prodotto che si genera per la reazione dell'acido nitrico debole sulla salicina. I caratteri di questa sostanza, e sopratutto la sua facile trasformazione in zucchero d'uva ed in idruro di salicile, valgono a differenziarla da tutte le altre sinora esaminate.

La preparazione dell'elicina è semplicissima, e non offre veruna difficoltà. Una parte di salicina ridotta in polvere finissima, si mescola con dieci parti circa di acido nitrico della densità di 20° B., si agita di tempo in tempo il miscuglio e si lascia a sè stesso in un vaso aperto. Ne' casi ordinari la soluzione non è compiuta che nello spazio di circa 24 ore. Il liquido che ne risulta è di color giallognolo, e dopo un certo intervallo di tempo comincia a depositare dei cristalli di elicina, la cui quantità cresce rapidamente, tanto che in ultimo la massa intiera del liquido si rapprende in una poltiglia composta di minutissimi cristalli aghiformi. Per depurare questi cristalli si separano dall'acqua madre, comprimendoli con forza in una tela molto fitta, e si lavano un paio di volte con acqua distillata fredda. Con questo trattamento tre parti di salicina ne forniscono più che due di elicina.

L'elicina così preparata contiene spesse volte alcune vestigia di acido anilotico, ed in tal caso è molto difficile depurarla per mezzo di semplici cristallizzazioni. Per ottenerla allo stato di massima purezza, basta sciogliere il prodotto bruto nell'acqua bollente, e versare nel liquido ancora caldo poche gocce d'ammoniaca. La soluzione diventa gialla, si forma dall'anilotato d'ammoniaca che resta nell'acqua madre, e col raffreddamento cristallizza l'elicina leggermente colorata. Bastano due altre cristallizzazioni nell'acqua distillata per renderla bianchissima e del tutto pura. Per poco che contenesse dell'acido anilotico, la sua soluzione acquosa tingerebbe in rosso intenso i sali di perossido di ferro, proprietà che non si riscontra nell'elicina ben depurata.

L'acqua madre acida, da cui è stata separata l'elicina, è gialla e tramanda l'odore aromatico dell'idruro di salicile. Avendone trattata una certa quantità con pezzi di marmo a freddo, per neutralizzare l'acido libero, distillando il liquido ottenni nel recipiente

dell'acqua carica d'idruro. La produzione di quest'ultima sostanza non è una condizione necessaria della trasformazione della salicina in elicina. Di fatto avendo sciolta dell'elicina purissima nell'acido nitrico a 15° B., l'indomani trovai che la soluzione conteneva dell'idruro e presentava i caratteri dell'acqua madre dell'elicina. Ciò prova adunque che durante la preparazione dell'elicina, si forma un poco d'idruro per la reazione secondaria della soluzione acida sull'elicina già formata.

L'elicina è un corpo indifferente, cioè non si combina nè cogli acidi, nè con le basi, e non ha azione alcuna sulle carte reagenti. Si presenta cristallizzata in finissimi aghetti aggruppati insieme in masse bianche e radiate. Non ha odore sensibile; il suo sapore è amaro, e somiglia moltissimo a quello della salicina. Nell'acqua fredda è pochissimo solubile, tanto che alla temperatura di 8° richiede circa 64 parti d'acqua per disciogliersi. Al contrario è solubilissima nell'acqua bollente, e la soluzione saturata a caldo si rappiglia tutta intera in massa cristallina col raffreddamento. Nell'alcoole di concentrazione media si discioglie assai meglio che nell'acqua; ma è affatto insolubile nell'etere.

Se l'elicina è pura, la sua soluzione acquosa non ha colore alcuno, non si altera per un'ebollizione prolungata, e non esercita azione di sorta sul sesquicloruro di ferro, sul nitrato, acetato e sottacetato di piombo, sui cloruri di bario, di calcio, di mercurio; sui sali di rame, d'argento, di zinco, ecc.

Riscaldata alla temperatura di 100° abbandona dell'acqua di cristallizzazione senza dare altro prodotto. A 175° circa si fonde in un liquido trasparente del colore e della consistenza dell'olio d'oliva, il quale raffreddandosi cristallizza, diviene opaco e riacquista le proprietà di prima. Nulladimeno se si tiene per molto tempo in fusione non tarda ad alterarsi: sulle prime sviluppa vapori misti d'acqua e d'idruro di salicile, poscia diventa più fusibile, da ultimo perde affatto la proprietà di cristallizzare col raffreddamento, sicchè resta per molto tempo in uno stato viscoso, e somiglia alla trementina comune. Abbandonata a sè stessa finisce per consolidarsi e prende l'aspetto di una resina, in cui non si scorge il più leggiero indizio di cristallizzazione.

La nuova sostanza è amorfa, trasparente e vetrosa, pochissimo solubile nell'acqua e nell'alcoole, anche bollenti.

Riscaldata colle soluzioni alcaline si decompone come l'elicina, dando gli stessi prodotti. L'acido idroclorico diluito la discioglie col riscaldamento e la ripristina allo stato di elicina eccettuata una piccola porzione che decomponendosi si trasforma in zucchero ed in idruro di salicile. Col raffreddamento del liquido si deposita dell'elicina in cristalli leggermente colorati, che è facile depurare con nuove cristallizzazioni.

Riscaldando più fortemente tanto l'elicina, quanto la sostanza in esame, si sviluppa idruro di salicile in abbondanza, e resta un carbone di apparenza metallica e di difficile combustione.

All'ordinaria temperatura gli alcali caustici non hanno azione sull'elicina, e si limitano a renderla più solubile nell'acqua; ma se si riscalda il miscuglio, l'elicina si decompone completamente in zucchero d'uva ed in idruro di salicile. Perciò quando si riscalda dell'elicina in una soluzione di potassa caustica, il liquido diventa di color giallo, e dopo pochi istanti di ebollizione tutta l'elicina adoperata si trova scomposta e trasformata in zucchero e saliciluro di potassio. Neutralizzando l'alcali per mezzo di un acido minerale, l'idruro di salicile si precipita in gocciole oleose. Quanto allo zucchero non è possibile ottenerlo con questo processo, giacchè appena divenuto libero sperimenta anch'esso l'azione decomponente della potassa, e si converte nei prodotti bruni ad incristallizzabili soliti ad ottenersi durante il trattamento dello zucchero d'uva per mezzo degli alcali caustici. La soda, la barite, la calce, operano come la potassa; l'azione dell'ammoniaca e de' carbonati alcalini è analoga, ma molto più debole.

L'acido solforico concentrato comunica all'elicina un color rancione carico, e poi la discioglie. La soluzione è gialla; coll'addizione dell' acqua si scolora e lascia precipitare dell' idruro. L'acido solforico diluito con un egual volume di acqua discioglie l'elicina e nel tempo stesso la scompone. Se si scalda dolcemente il liquido in un bagno d'acqua calda, si produce gran quantità d' idruro che galleggia alla superficie. Al calore dell' ebollizione la più piccola quantità di un acido libero basta a decomporre l'elicina: il liquido bollente spande abbondanti vapori d'idruro, i quali condensati e raccolti in un bicchiere, mutano in paonazzo il colore del percloruro di ferro. Gli acidi nitrico, solforico, idro-

clorico operano con grandissima energia; gli acidi citrico, tartrico, ossalico spiegano un'azione molto più debole.

Di tutti i corpi che ho sperimentati, quello che meglio e più rapidamente scompone l'elicina è la sinaptasia. Questa sostanza non appena disciolta in una soluzione acquosa di elicina, si sviluppa un odore fortissimo d'idruro di salicile. Distillando il miscuglio dopo poche ore di contatto, si ottiene dell'acqua carica d'idruro, la sinaptasia si coagula, ed il liquido rimanente, evaporato a bagno maria, lascia un sciroppo denso di sapor dolce, il quale, dopo alcuni giorni di riposo si trasforma in massa opaca e cristallina, in cui si osservano tutte le proprietà dello zucchero d'uva.

Anche il lievito di birra decompone l'elicina, e probabilmente la sua azione si estende ancora allo zucchero che risulta dalla decomposizione di quella, determinandovi una fermentazione alcoolica. Almeno ho osservato che mettendo del lievito in una soluzione di elicina, dopo un certo intervallo di tempo il liquido sviluppava visibilmente dell'acido carbonico, e conteneva molto idruro di salicile.

Il cloro ed il bromo trasformano l'elicina in due nuovi prodotti, la cloroelicina e la bromoelicina, delle quali parlerò tra poco.

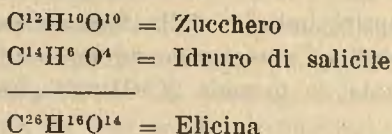
Le proprietà chimiche dell'elicina e la facilità con cui per l'azione di corpi di natura diversa si decompone, trasformandosi sempre negli stessi prodotti, mostrano chiaramente che lo zucchero d'uva e l'idruro di salicile vi preesistono, e non derivano dalla azione decomponente de' reagenti chimici adoperati. Questa supposizione si trova ancora giustificata dalla costituzione chimica della salicina e dalla sua trasmutazione in elicina per l'influenza di un corpo ossidante. La salicina difatto, in forza delle azioni ossidanti molto energiche, si trasforma in idruro di salicile, in acido formico ed in acido carbonico. Abbiamo veduto altrove che l'idruro di salicile deriva dalla saligenina, alla quale l'ossigeno del corpo ossidante toglie due equivalenti di idrogeno, mentre gli altri due prodotti vengono dall'ossidazione dello zucchero. Ora se si adopera un corpo ossidante, debole, com'è l'acido nitrico diluito, quest'ultimo trasforma la saligenina in idruro di sali-

cile; ma non potendo nel tempo stesso decomporre lo zucchero, l'idruro si combina con quest'ultimo e dà origine all'elicina.

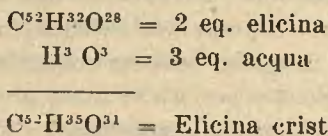
La composizione elementare dell'elicina è anch'essa in armonia con tali vedute. Le analisi che passo a riferire, mostrano difatti che vi si contengono gli elementi dello zucchero e dell'idruro di salicile, presi insieme.

L'elicina diseccata a 100°, racchiude

$C^{12}H^{10}O^{10}$ = Zucchero
$C^{14}H^{6}O^{4}$ = Idruro di salicile

$C^{26}H^{16}O^{14}$ = Elicina

L'elicina cristallizzata è una combinazione di due equivalenti di sostanza anidra con tre di acqua.

$C^{52}H^{32}O^{28}$ = 2 eq. elicina
$H^{3}O^{3}$ = 3 eq. acqua

$C^{52}H^{35}O^{31}$ = Elicina cristallizzata

La composizione, calcolata su quest'ultima formula, darebbe:

Carbonio 52,44; Idrogeno 5,88: Ossigeno 41,68.

Per mezzo delle analisi ho ottenuto:

	I.	II.	III.
Elicina	0,358	0,236	0,2845
Acqua	0,1925	0,1305	0,155
Acido carbonico	0,687	0,4535	0,546

ossia in centesimi:

	I.	II.	III.
Carbonio	52,33	52,40	52,34
Idrogeno	5,95	6,09	6,04
Ossigeno	41,72	41,51	41,62

Ho già fatto notare che riscaldando l'elicina a 100° si sviluppa dell'acqua pura. Per sapere se la perdita corrispondeva alla quantità d'acqua indicata dalla formola, riscaldai dell'elicina a 100 gradi in una corrente d'aria secca.

1g,7375 Elicina diminuì di 0g,0775 fra 100 e 110 gradi.

1,718 Elicina perdè 0,077 alla stessa temperatura.

Secondo la prima di queste esperienze, l'elicina cristallizzata contiene 4,46, secondo l'ultima 4,48 d'acqua di cristallizzazione per cento. La quantità indicata dalla formola sarebbe 4,54.

Tutti questi dati ci autorizzano adunque ad ammettere per l'elicina cristallizzata, la formula $2C^{26}H^{16}O^{14}+3Aq$.

* * *

Elicoidina. — Spesse volte, adoperando dell'acido nitrico più debole di quello che serve a preparare l'elicina, mi è accaduto di ottenere una sostanza, la quale, sebbene somigliantissima all'elicina per l'aspetto esteriore e per molte altre proprietà, ne differiva perchè nel decomporsi, oltre lo zucchero e l'idruro di salicile, produceva ancora della saligenina ovvero de' corpi derivanti da quella.

La sostanza in esame, che provvisoriamente chiamerò *elicoidina,* si ottiene assai facilmente disciogliendo una parte di salicina in 10 d'acido nitrico a 12° B. Dopo qualche giorno il corpo summentovato cristallizza quasi puro. Basta allora separare i cristalli dall'acqua madre, lavarli con acqua distillata e sottoporli ad una nuova cristallizzazione disciogliendoli nell'acqua bollente.

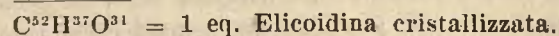
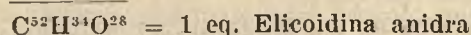
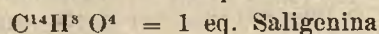
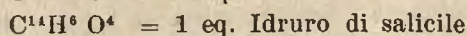
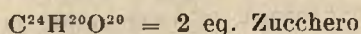
I caratteri dell'elicoidina non differiscono punto da quelli dell'elicina. Trattata con la sinaptasia si decompone sviluppando il noto odore dell'idruro, e distillando il liquido passa nel recipiente dell'acqua carica d'idruro di salicile. Il residuo, evaporato a consistenza sciropposa, cristallizza lentamente, con tutte le proprietà che distinguono lo zucchero d'uva; ma trattando la massa solida con etere si ottiene della saligenina la quale cristallizza per l'evaporazione del liquido etereo.

Riscaldando l'elicoidina con un acido minerale alquanto di-

luito, si sviluppano vapori abbondanti d'idruro, nel liquido si forma della saliretina e resta disciolto dello zucchero. Finalmente se si riscalda con una soluzione di potassa, si forma del saliciluro di potassio ed il liquido diventa giallo. Saturando l'alcali con un acido, si precipita dell'idruro, ed evaporando la soluzione a secco in un bagno maria, resta una sostanza bruna e di consistenza sciropposa, dalla quale si può estrarre una certa quantità di saligenina per mezzo dell'etere.

La sostanza in esame è il prodotto dell'incompleta ossidazione della salicina in contatto dell'acido nitrico debole, il quale trasforma in idruro soltanto una porzione della saligenina, e lascia l'altra inalterata. Si può adunque considerarla come una combinazione di zucchero, saligenina, e idruro di salicile, ovvero come una combinazione di salicina ed elicina. Finalmente si potrebbe riguardarla come un miscuglio a proporzioni variabili di elicina e di salicina intaccata. Quest'ultima maniera di vedere mi parve da prima più probabile; ma poscia l'ho del tutto abbandonata, non potendomi con essa spiegare la decomposizione completa che prova il contatto delle sostanze alcaline. Ed invero, se fosse una semplice mescolanza di elicina e di salicina gli alcali dovrebbero decomporre soltanto la prima di tali sostanze e lasciare l'altra inalterata, perciocchè la salicina non vien decomposta dalle soluzioni alcaline. Per la qual cosa se fra i prodotti si ottiene ancora della saligenina, questa non può esservi contenuta allo stato di salicina. Contuttociò dubitando che una tale decomposizione potesse seguire per una specie di azione riflessa eccitata dalla elicina che vi è a contatto e che si decompone d'una maniera analoga, fermai di risolvere tal questione con una esperienza diretta. Laonde fatta una soluzione mista di salicina e di elicina, aggiunsi al miscuglio un po' di potassa, e riscaldai. Dopo pochi momenti di ebollizione tutta l'elicina era decomposta, ma la salicina non aveva sperimentato alterazione di sorta, ed esaminando i prodotti coi metodi già indicati, non vi trovai il più piccolo vestigio di saligenina. Da ciò mi pare potersi conchiudere che l'elicoidina è un composto definito di zucchero, saligenina e idruro di salicile, e non già una mescolanza accidentale di elicina e di salicina indecomposta.

Da tutto quello che ora sappiamo intorno alla composizione della salicina, risulta che la formola probabile del nuovo prodotto dev'essere:

$$
\begin{array}{ll}
C^{24}H^{20}O^{20} & = 2 \text{ eq. Zucchero} \\
C^{14}H^{6}\,O^{4} & = 1 \text{ eq. Idruro di salicile} \\
C^{14}H^{8}\,O^{4} & = 1 \text{ eq. Saligenina} \\
\hline
C^{52}H^{34}O^{28} & = 1 \text{ eq. Elicoidina anidra} \\
\quad H^{3}\,O^{3} & \\
\hline
C^{52}H^{37}O^{31} & = 1 \text{ eq. Elicoidina cristallizzata.}
\end{array}
$$

Le analisi diedero i seguenti risultati:

	I.	II.
Elicoidina	0,211	0,328
Acqua	0,1215	0,1865
Acido carbonico	0,410	0,6305

ossia per cento parti:

	Esperienza		*Calcolo*
	I.	II.	
Carbonio	52,24	52,42	52,26
Idrogeno	6,30	6,31	6,19
Ossigeno	41,46	41,27	41,55

Queste analisi si confondono con quelle dell'elicina, sopratutto per il carbonio e per l'ossigeno; per modo che non mi crederei autorizzato a dedurne una formola diversa, se questa non si trovasse giustificata dalla natura dei prodotti, che derivano dalla sua decomposizione.

Cloroelicina. — Preparai questo curioso prodotto diguazzando un miscuglio di acqua e di elicina perfettamente pura in una bottiglia smerigliata piena di gas cloro. Sulle prime il gas venne assorbito con molta avidità, l'elicina diventò trasparente, prese un aspetto gelatinoso, ed in ultimo si gonfiò a tal segno, che tutto

il liquido si rapprese in massa solida; in tale stato arrossava debolmente la tintura di laccamuffa, e conteneva alquanto acido idroclorico libero proveniente dalla reazione. Ben tosto il cloro non venne più assorbito, ed allora sospesi il trattamento. Ciò fatto, separai la cloroelicina bruta dall'acqua madre comprimendo il prodotto entro un pezzo di tela e lavai il residuo più volte con acqua distillata sinchè ebbe perduta ogni reazione acida. Tale precauzione è indispensabile ad impedire che la cloroelicina venga decomposta dall'acqua bollente, in cui è d'uopo disciorla per farla cristallizzare. Finalmente venne depurata con ripetute cristallizzazioni nell'acqua calda.

Durante la cristallizzazione della cloroelicina si osserva un fenomeno singolare, il quale si verifica in certe condizioni, che non sono per anche riuscito a precisare. Talvolta la soluzione acquosa di questo prodotto fatta a caldo comincia a produrre de' cristalli a misura che si raffredda, e questi somigliano per l'aspetto a quelli dell' elicina, sebbene intieramente formati di cloroelicina. Tal altra non si formano punto cristalli; ma il liquido tutto intiero si rapprende in una massa soda ed amorfa, somigliante alla salda di amido. Più spesso le due modificazioni della cloroelicina si trovano visibilmente mescolate insieme, ed il liquido si trasforma in una massa gelatinosa e trasparente tutta disseminata d'innumerevoli cristallini. In queste due modificazioni, la cloroelicina è contenuta in due stati diversi d'idratazione, e quella gelatinosa racchiude maggior quantità d' acqua della cloroelicina cristallizzata. Del resto l'una e l'altra abbandonano a 100° tutta la loro acqua diventando anidre.

La cloroelicina è bianca, senza odore quando è pura, e di sapore amaro. Si scioglie benissimo nell'acqua e nell'alcool, sopratutto a caldo, ma è insolubile nell'etere.

Riscaldata in una soluzione di potassa si trasforma in zucchero d'uva ed in cloruro di salicile, che si combina coll'alcali colorando il liquido in giallo. Versandovi un acido, il cloruro di salicile si precipita con tutte le sue proprietà.

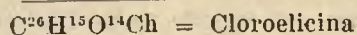
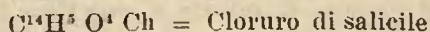
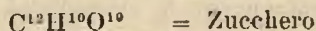
Gli acidi ancora decompongono la cloroelicina per mezzo del riscaldamento, il cloruro di salicile si volatizza insieme col vapore acqueo, e va a cristallizzare nella parte meno calda del tubo in cui si fa l'esperienza: nel liquido resta disciolto lo zucchero.

La sinaptasia la scompone alla temperatura ordinaria, e fornisce gli stessi prodotti che di sopra ho accennato. Perciò si scioglie della cloroelicina in una emulsione di mandorle dolci, da cui è stata precipitata la più gran parte della caseina per mezzo dell'acido acetico, il liquido a capo di qualche minuto comincia a tramandare l'odor penetrante del cloruro di salicile e saggiato con qualche goccia di percloruro di ferro, si colora in violetto. Nondimeno con tal mezzo non si ottiene mai una decomposizione completa, probabilmente in grazia della poca solubilità del cloruro di salicile che si forma.

Feci varie esperienze per determinare quantitativamente l'acqua di cristallizzazione della cloroelicina; ma i numeri ottenuti, riguardandoli come esatti, darebbero un rapporto complicato e poco probabile. In due esperienze concordanti trovai che la cloroelicina perde 3 per cento di acqua di cristallizzazione alla temperatura dell'acqua bollente, perdita che non diviene maggiore a 140°. Per porre questo dato sperimentale in armonia col calcolo, bisognerebbe ammettere che la cloroelicina cristallizzata contiene 4 equivalenti di sostanza anidra e 5 di acqua, il che è inverosimile. Il risultato dell'esperienza non si discosta gran fatto dal numero 2,76, che corrisponde ad un equivalente d'acqua per uno di cloroelicina anidra. Io credo adunque che il corpo cristallizzato contenga realmente un solo equivalente di acqua ed uno di cloroelicina, e che la piccola differenza di 0,24, che si osserva fra il risultato dell'esperienza e quello del calcolo, si debba attribuire alla presenza fortuita di un po' di cloroelicina gelatinosa, la quale racchiude maggior quantità di acqua.

Per allontanare ogni specie d'incertezza ho impiegato, per le mie analisi elementari, della cloroelicina ben disseccata alla temperatura di 100° o di 120° in una corrente d'aria secca. I risultati che ho ottenuti confermano la composizione dedotta dalle reazioni già discorse, e conducono alla formola $C^{26}H^{15}O^{14}Ch$, la quale denota un composto di zucchero e di cloruro di salicile:

$C^{12}H^{10}O^{10}$ = Zucchero
$C^{14}H^{5}O^{4}Ch$ = Cloruro di salicile

$C^{26}H^{15}O^{14}Ch$ = Cloroelicina

Dall'altra parte la sua facile trasformazione in questi stessi corpi per mezzo degli alcali, degli acidi e della sinaptasia; la sua produzione per mezzo dell'elicina e del cloro, provano abbastanza che lo zucchero ed il cloruro di salicile sono i suoi componenti immediati.

Passo a riferire i risultati numerici delle analisi:

0g,267 Cloroelicina produssero 0,175 acqua e 0,480 acido carbonico.

D'altra parte:

0g,817 Cloroelicina diedero 0,365 cloruro d'argento.

Quindi cento parti contengono:

	Esperienza	*Calcolo*
Carbonio	49,02	49,06
Idrogeno	4,90	4,72
Cloro	11,02	11,00
Ossigeno	35,06	35,22

Se si tratta col cloro una soluzione di elicina nell'alcoole ordinario, a capo di qualche tempo si precipita certa sostanza bianca in piccoli grani cristallini, i quali hanno lo stesso aspetto dell'amido. La soluzione si riscalda, fortemente, diviene acida e contiene i prodotti dell'azione del cloro sull'alcoole. Col raffreddamento deposita una nuova quantità della sostanza in esame, la quale, dopo di essere stata più volte lavata con alcoole e con acqua e quindi prosciugata all'aria libera, fu sottoposta all'analisi elementare. I risultati ottenuti conducono alla composizione della cloroelicina anidra, e per conseguenza alla formula $C^{26}H^{15}O^{14}Ch$:

		I	II.	III.	
Sostanza . . .	0,3075	0,343	0,349	0,6195	0,517
Acqua	0,1365	0,158	0,160	»	»
Acido carbonico .	0,5495	0,615	0,6245	»	»
Cloruro d'argento	»	»	»	0,288	0,2405

Onde si cava per cento parti:

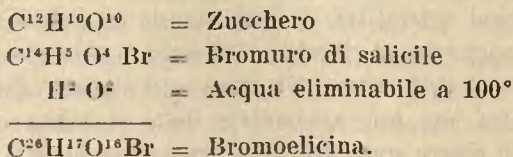
	Esperienza			Calcolo
	I.	II.	III.	
Carbonio	48,73	48,90	48,80	48,98
Idrogeno	4,91	5,11	5,09	4,71
Ossigeno	34,90	34,52	34,65	35,17
Cloro	11,46	11,47	11,46	11,14

Pertanto questo corpo è insolubile nell'acqua, appena solubile nell'alcoole bollente; trattato cogli alcali, cogli acidi, colla sinaptasia, non produce nè zucchero, nè cloruro di salicile; infine differisce dalla cloroelicina per tutti i caratteri, in guisa che si può riguardare isomero, ma non identico con quest'ultima.

Bromoelicina. — Questa sostanza si ottiene come la precedente trattando l'elicina col bromo, e somiglia alla cloroelicina per tutte le sue proprietà. Gli alcali, gli acidi, la sinaptasia vi spiegano lo stesso genere di azione, ed i prodotti che ne risultano sono lo zucchero ed il bromuro di salicile.

La bromoelicina ha, come l'altra, uno stato amorfo e gelatinoso, in cui si trova unita a 2 equivalenti d'acqua di cristallizzazione; ma non sono mai riuscito a farla cristallizzare. Contiene:

$C^{12}H^{10}O^{10}$ = Zucchero
$C^{14}H^{5}O^{4}Br$ = Bromuro di salicile
$H^{2}O^{2}$ = Acqua eliminabile a 100°

$C^{26}H^{17}O^{16}Br$ = Bromoelicina.

L'analisi diede:

0g,391 Bromoelicina, 0,161 acqua, 0,579 acido carbonico; 1,2055 Bromoelicina, 0,5945 Bromuro d'argento.

	Esperienza	Calcolo
Carbonio	41,12	41,13
Idrogeno	4,57	4,48
Bromo	20,71	20,64
Ossigeno	33,60	33,75

La sua formola razionale è per conseguenza $C^{26}H^{15}O^{14}+2Aq$.

* * *

Acido anilotico. — Ho già accennato in altra occasione che, quando nell'acido nitrico di una certa forza si stempera della salicina, non si forma punto elicina, ma invece acido anilotico. Ora la produzione di quest'ultimo corpo non dipende tanto dalla concentrazione dell'acido nitrico impiegato, quanto dalla presenza dell'acido iponitrico che si genera per la reazione del primo sugli elementi organici della salicina. Sia che l'acido iponitrico attacchi la salicina con maggiore energia dell'acido nitrico, sia che l'acido anilotico contenga l'azoto a quel grado d'ossidazione che lo costituisce acido iponitrico, è certo che la presenza di quest'ultimo è una condizione indispensabile alla trasformazione della salicina in acido anilotico. Per la qualcosa, volendo preparare questo corpo, è preferibile di adoperare un acido debole, ma saturo di biossido d'azoto e carico per conseguenza di acido iponitrico. Il prodotto che allora si ottiene è più abbondante e più puro di quello che si ha servendosi di un acido più concentrato. In quest'ultimo caso l'acido anilotico va sempre unito ad un po' di acido anilico, dal quale è difficile liberarlo completamente.

Per preparare questo acido, s'introducono in una boccia smerigliata una parte di salicina in polvere e 6 a 8 parti di acido nitrico a 20° B. Si chiude ermeticamente la boccia e si pone in un luogo fresco. Per tal modo il biossido d'azoto nascente dalla reazione, invece di svilupparsi, è obbligato a disciogliersi generando dell'acido iponitrico, il quale colora il liquido in verde. Operando al contrario in vasi aperti, la soluzione prende una tinta gialla, e non si forma altro che elicina, la quale appena prodotta si precipita, sottraendosi in tal modo all'azione ulteriore del liquido acido. E' veramente curioso vedere come, mettendo acido nitrico allo stesso grado di concentrazione, per esempio a 20° B., e salicina in due bocce separate l'una delle quali si chiuda con tappo smerigliato, e si lasci invece aperta l'altra, restando eguali tutte le altre condiizoni; a capo di un certo tempo si trova nella prima l'acido anilotico, nella seconda l'elicina.

Come, durante tale reazione, oltre al biossido d'azoto si pro-

duce dell'acido carbonico in abbondanza tale che potrebbe cagionare la rottura della boccia, bisogna di tempo in tempo aprirla per dar esito al gas. A capo di 4 o 5 giorni l'acido anilotico comincia a cristallizzare. Si apre allora la boccia, si travasa il liquido in una capsula, e dopo di averlo diluito con un egual volume di acqua, si abbandona all'aria libera per un giorno o due. Dopo tale intervallo tutto l'acido anilotico, che la soluzione può dare, si trova cristallizzato. Separati i cristalli dall'acqua madre si mettono a gocciolare in un imbuto di cui si chiude imperfettamente il collo con qualche frammento di vetro, e si lavano con un po' d'acqua distillata.

Per purificare il prodotto bruto dell'operazione precedente, si discioglie a caldo in una soluzione di ammoniaca, e si fa cristallizzare il sale ammoniacale che ne risulta. Si richiedono parecchie cristallizzazioni prima che sia perfettamente bianco; ma allora si può riguardare come puro, e basta versarvi dell'acido idroclorico o dell'acido solforico per separarne l'acido anilotico, il quale si precipita immediatamente in forma di deposito bianco, e voluminoso. Per averlo in cristalli bisogna scomporre la soluzione di anilotato d'ammoniaca versandovi dell'acido acetico. Sulle prime non si forma precipitato, ma dopo una mezz'ora circa l'acido anilotico si separa dalla base cui trovasi unito, e cristallizza in lunghi aghi. La salicina fornisce, termine medio, un quarto del suo peso di questo acido.

L'acido anilotico cristallizza in lunghi prismi aghiformi terminati in punta. Il suo sapore è astringente ed amarissimo, e non ha punto odore. E' pochissimo solubile nell'acqua fredda; l'acqua calda ne discioglie poco più, e raffreddandosi l'abbandona cristallizzato. Nell'acqua bollente in parte si scioglie, ma la porzione non disciolta abbandona l'acqua di cristallizzazione che contiene e diventa anidra, trasformandosi in una polvere cristallina e pesante, che si riunisce in fondo del liquido. E' solubilissimo nell'alcoole e nell'etere.

La soluzione acquosa dell'acido anilotico non ha colore, arrossa vivamente la tintura di laccamuffa, e diventa gialla in contatto degli alcali. Non è precipitata dai sali di rame, di argento, di mercurio, di barite, di calce, di zinco, di magnesia, di manga-

nese; nè da' sali di piombo allo stato neutro. Il sottoacetato di piombo vi produce un precipitato giallo. I sali di sesquiossido di ferro la colorano in rosso intenso senza precipitarla.

L'acido solforico concentrato non altera l'acido anilotico a freddo. Col riscaldamento lo discioglie senza scomporlo, e raffreddandosi l'abbandona in piccoli cristalli allo stato anidro.

L'acido anilotico cristallizzato contiene 12,8 per cento di acqua che si sviluppa a 100° sotto la pressione atmosferica, ed anche alla temperatura ordinaria nel vuoto. L'acido anidro riscaldato si fonde in un liquido trasparente che raffreddandosi si cristallizza. Colla distillazione in parte si volatizza ed in parte si scompone, lasciando un abbondante residuo carbonoso, il quale in ultimo si accende e produce una debole deflagrazione.

Combinandosi con le basi forma de' sali, che per la più parte sono solubili e cristallizzano. Allo stato neutro sono quasi tutti bianchi, ma per un eccesso di base ingialliscono. Versando un acido nelle soluzioni gialle il colore si dilegua all'istante, e si precipita l'acido anilotico in fiocchi bianchi e voluminosi paragonabili all'albume d'uovo coagulato.

Secondo le mie analisi, l'acido disseccato ha per formula $HO + C^{14}H^{4}AzO^{9}$. Difatti:

I. 0,299 Acido anidro diedero 0,081 Acqua e 0,5015 acido carbonico.

II. 0,5265 Acido anidro diedero 0,139 Acqua e 0,881 acido carbonico;

0,233 Acido anidro fornirono 15,5 centimetri cubici di gas azoto saturo di umidità, misurato alla temperatura di 18° e sotto la pressione di $0^{m},758$.

D'onde si cava:

	Esperienza I.	*Esperienza* II.	*Calcolo*
Carbonio	45,75	45,63	45,95
Idrogeno	3,00	2,93	2,73
Cloro	7,69	7,69	7,65
Ossigeno	43,56	43,75	44,67

L'acido cristallizzato contiene 3 equivalenti d'acqua di cristallizzazione, ed ha per formola $HO + C^{14}H^{4}AzO^{9} + 3Aq$.

I. 0,236 Acido anilotico cristallizzato produssero 0,0895 acqua e 0,3465 acido carbonico.

II. 0,2745 Acido anilotico cristallizzato produssero 0,097 acqua e 0,397 acido carbonico.

	Esperienza		*Calcolo*
	I.	II.	
Carbonio	40,00	40,00	40,00
Idrogeno	4,21	3,93	3,86
Azoto	»	»	6,67
Ossigeno	»	»	49,4

Da quel che sinora ho esposto intorno alle proprietà ed alla composizione dell'acido anilotico, chiaramente si vede che questo corpo ha la più grande somiglianza ed è isomero coll'acido anilico. Ciò non ostante, se si paragonano le reazioni di questi due corpi, si notano tali differenze che non permettono di confonderli. Indicherò le principali.

L'acido anilico preparato coll'indaco è solubilissimo nell'acqua bollente, e cristallizza allorchè il liquido si va raffreddando. In tale stato non contiene acqua eliminabile per l'azione del calore. Colla potassa e coll'ammoniaca forma dei sali cristallizzati di color giallo. Finalmente combinandosi coll'ossido di argento produce un sale solubile.

L'acido anilotico, al contrario, trattato coll'acqua bollente non si discioglie che in piccolissima proporzione: la maggior parte abbandona l'acqua, diventa anidro e si trasforma in una polvere cristallina. Allo stato cristallizzato racchiude tre equivalenti di acqua, che perde col riscaldamento e nel vuoto pneumatico. Colla potassa e coll'ammoniaca produce dei sali perfettamente bianchi, e coll'ossido di argento un sale insolubile.

L'isomeria dell'acido anilotico è analoga a quella della più gran parte dei composti minerali, e probabilmente procede dalla stessa cagione, cioè dalla differenza di temperatura. L'acido ani-

lico, che si prepara coll'indaco, si produce difatto alla temperatura dell'ebollizione; l'acido anilotico, al contrario, a quella dell'atmosfera. Si sa d'altronde che le modificazioni isomere dell'acido arsenioso, e dell'acido fosforico, di alcuni solfuri di fosforo, dell'ossido, dell'ioduro e del solfuro di mercurio, ecc., hanno origine nelle stesse condizioni.

Ho già accennato che la presenza dell'acido iponitrico è indispensabile alla produzione dell'acido anilotico. L'esperienza seguente lo dimostra in un modo deciso. Dopo aver disciolto una parte di salicina in 8 di acido nitrico a 24° B, ripartii il liquido in due bicchieri. Poscia nell'uno disciolsi una piccola quantità di nitrato d'urea, ad oggetto di distruggere l'acido iponitrico risultante dalla reazione, e lasciai l'altro senza aggiungervi cosa alcuna. Dopo alquanti giorni il liquido, in cui avevo messo il nitrato d'urea, non conteneva la più piccola traccia di acido anilotico; ma invece affondendovi dell'acqua si formò un precipitato abbondante di una materia resinosa di color rossastro, e l'acqua madre conteneva abbondante quantità d'idruro di salicile in soluzione. Nell'altro, al contrario, trovai dell'acido anilotico cristallizzato in gran copia. Dunque un corpo, come il nitrato d'urea che colla sua presenza rende nulla l'azione dell'acido iponitrico sulla salicina, decomponendolo, a misura che si forma, basta cambiare del tutto la natura della reazione e i prodotti che da quella derivano.

Volli ancora cercare se altri composti di salicile, oltre la salicina, potessero trasformarsi in acido anilotico sotto l'influenza dell'acido iponitrico. Per la qual cosa disciolsi nell'acido nitrico a 20° B. dell'elicina perfettamente pura e cristallizzata, e chiusi la boccia che conteneva il miscuglio, senza omettere veruna delle precauzioni accennate parlando della preparazione dell'acido anilotico per mezzo della salicina; anche in questo caso ottenni l'acido in esame, con la sola differenza che la trasformazione non fu completa che a capo di molti giorni; il che non è difficile ad intendersi, essendo l'elicina pochissimo solubile nell'acido nitrico debole. Ora, poichè si può ottenere l'acido anilotico per mezzo dell'elicina, la quale non contiene punto saligenina, è chiaro che quest'ultima sostanza non può far parte dell'acido anilotico.

Quanto sinora ho accennato intorno alla formazione dell'acido anilotico mostra che, quando si esamina la maniera di agire dell'acido nitrico sulle materie organiche, bisogna tener conto delle reazioni secondarie che vi spiegano gli acidi meno ossigenati nascenti dalla decomposizione del primo. Da ciò, senza dubbio, i prodotti sì numerosi e sì variati che si ottengono per l'azione dell'acido nitrico sui corpi organici.

* * *

Anilotato d'ammoniaca. — Questo sale si prepara facilmente disciogliendo l'acido anilotico bruto nell'ammoniaca per mezzo del riscaldamento. La soluzione è di color giallo carico, giallo ancora è il prodotto della prima cristallizzazione, ma, facendolo cristallizzare più volte di seguito, si finisce per ottenere de' cristalli affatto privi di colore.

Cristallizza facilmente in lunghi prismi quadrangolari bianchi, solubili nell'acqua e nell'alcoole, ma insolubili nell'etere. La soluzione acquosa di questo sale non ha nessun colore ,e non altera le tinture vegetali: l'ammoniaca e tutte le altre sostanze alcaline la colorano in giallo. Precipita in bianco col nitrato d'argento e col nitrato di piombo, ma in quest'ultimo caso il precipitato che si forma si discioglie in un eccesso di nitrato. L'acetato di rame vi produce un precipitato gelatinoso di color verde pistacchio. I sali di perossido di ferro comunicano a tale soluzione un color rosso di sangue intensissimo. Non precipita i sali di zinco, di magnesia, di biossido di mercurio, nè quelli di barite, di stronziana e di calce; ma allorchè alla soluzione mista dell'anilotato d'ammoniaca coi sali di queste tre ultime basi si aggiunge qualche goccia d'ammoniaca, dopo alcuni istanti si formano de' cristallini gialli aghiformi. Se la soluzione è concentrata, si precipita immediatamente una polvere gialla e cristallina. Queste reazioni sembrano indicare l'esistenza di altrettanti sali basici, e conducono a riguardare l'acido anilotico come un acido polibasico. Finora non ho potuto esaminare tali composti più da vicino; ma mi propongo di tornarvi in un altro lavoro, in cui descriverò i numerosi acidi azotati, che si generano per la azione dell'acido nitrico sulla salicina.

L'anilotato d'ammoniaca non contiene acqua combinata, ed ha per formula $AzH^4O + C^{14}H^4AzO^9$. La sua analisi mi ha dato:

I. 0,592 Anilotato d'ammoniaca, 0,221 acqua e 0,911 acido carbonico.

II. 0,603 Anilotato d'ammoniaca, 0224 acqua e 0,927 acido carbonico.

I. 0,421 Anilotato d'ammoniaca, 49 cm. cb. azoto umido misurato alla temperatura di 11° e sotto la pressione di 0m,762.

II. 0,2285 Anilotato d'ammoniaca, 27 cm. cb. azoto a 15° e 0^m,762.

	Esperienza		*Calcolo*
	I.	II.	
Carbonio	41,96	41,92	42,00
Idrogeno	4,14	4,12	4,00
Azoto	13,98	14,09	14,00
Ossigeno	39,92	39,87	40,00

Anilotato di potassa. — Si prepara facilmente disciogliendo l'acido anilotico in una soluzione calda di carbonato di potassa: col raffreddamento del liquido il sale cristallizza, il prodotto delle prime cristallizzazioni è ordinariamnte colorato in giallo, e non si arriva a scolorarlo compiutamente che disciogliendolo di nuovo nell'acqua bollente ed obbligandolo a cristallizzare più volte.

Si ottiene molto più puro ed appena colorato, sin dalla prima cristallizzazione, facendo bollire dell'acido anilotico con una soluzione di acetato di potassa. Coll'aiuto del calore l'acido anilotico, scaccia l'acido acetico dalla sua combinazione, e come la temperatura del liquido si abbassa, il sale di potassa cristallizza.

Questo sale quando è del tutto puro si presenta in lunghi prismi quadrangolari bianchi, i quali in contatto di un eccesso di base diventano gialli. La soluzione acquosa si mostra neutra alle carte reagenti, e possiede tutte le reazioni che ho enumerate parlando del sale di ammoniaca.

Anilotato di argento. — Si ottiene senza difficoltà precipitando l'anilotato d'ammoniaca ben puro con una soluzione di nitrato d'argento neutro.

Il sale precipitato è bianco, voluminoso, leggerissimo ed affatto insolubile nell'acqua. Esposto all'azione della luce si annerisce, e col riscaldamento si scompone, senza esplodere, lasciando un residuo di argento metallico.

I numeri dedotti dalle analisi di questo composto conducono alla formula $AgO + C^{14}H^{4}AzO^{9}$

0,648 Anilotato d'argento, 0,93 acqua e 0,688 acido carbonico.

Per l'azoto:

I. 0,3965 Anilotato d'argento, 16,5 cm. cb. di gas umido a 16° e 0^{m},766.

II. 0,5365 Anilotato d'argento, 22 cm. cb. di gas umido a 17° e 0^{m},766.

Per l'argento:

I. 0,511 Anilotato d'argento lasciarono, dopo la combustione, 0,1895 di metallo.

II. 0,318 Sale d'argento, 0,1185 metallo.

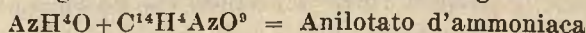
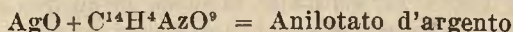
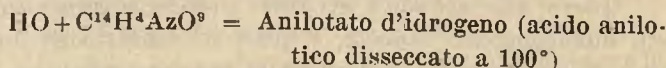
Onde si ha per 100 parti:

	Esperienza (1)		*Calcolo*
	I.	II.	
Carbonio	28,95	»	29,00
Idrogeno	1,60	»	1,38
Azoto	4,91	4,83	4,83
Argento	37,08	37,26	37,24
Ossigeno	27,22	»	27,55

Considerando l'acido anilotico anidro come un acido unibasico, le formole de' composti precedenti diventano:

$HO + C^{14}H^{4}AzO^{9}$ = Anilotato d'idrogeno (acido anilotico disseccato a 100°)

$AgO + C^{14}H^{4}AzO^{9}$ = Anilotato d'argento

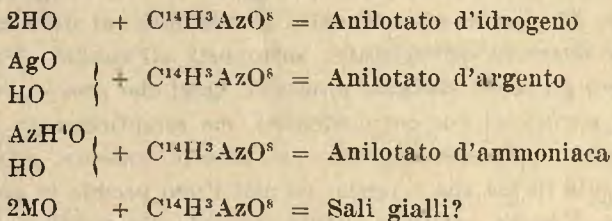
$AzH^{4}O + C^{14}H^{4}AzO^{9}$ = Anilotato d'ammoniaca

(1) I risultati numerici dell'esperienza prima sono sbagliati in alcune frazioni decimali (R).

Ma per le ragioni disopra accennate, è più probabile che sia un acido polibasico; ed in tale ipotesi i sali gialli sarebbero quelli che contengono più di un equivalente di base. Laonde parrebbe che le formole razionali de' composti precedenti si dovessero scrivere come appresso:

$$2HO + C^{14}H^{3}AzO^{8} = \text{Anilotato d'idrogeno}$$

$$\left.\begin{matrix} AgO \\ HO \end{matrix}\right\} + C^{14}H^{3}AzO^{6} = \text{Anilotato d'argento}$$

$$\left.\begin{matrix} AzH^{4}O \\ HO \end{matrix}\right\} + C^{14}H^{3}AzO^{8} = \text{Anilotato d'ammoniaca}$$

$$2MO + C^{14}H^{3}AzO^{8} = \text{Sali gialli?}$$

Acido iodopicrenico. — Ho dato il nome di acido iodopicrenico ad un composto singolarissimo, che si forma per l'azione simultanea dell'iodio e della potassa sull'acido anilotico. Per ottenerlo, si discioglie dell'acido anilotico in una soluzione acquosa di potassa e si riscalda la mescolanza. Quando è vicina a bollire, si aggiunge dell'iodio a poco per volta. Sulle prime si manifesta una viva reazione, e l'iodio sparisce a misura che viene a contatto col liquido; ma a poco a poco la potassa resta saturata, e disciogliendovi dell'altro iodio, la soluzione prende il solito color bruno che annunzia la presenza di quest'ultimo corpo allo stato libero. Aggiungendo della potassa, il color bruno della soluzione si dilegua immediatamente e si forma un abbondante precipitato cristallino di color giallo ranciato, che è la combinazione dell'acido iodopicrenico colla potassa. Raccolto questo sale sopra un filtro; si lava con un po' d'acqua e poscia si fa cristallizzare una seconda volta nell'acqua bollente.

Depurato per tal modo il sale di potassa, volendone estrarre l'acido iodopicrenico si discioglie nell'alcoole misto ad acido idroclorico, e si fa bollire la mescolanza per alcuni secondi. L'iodopicrenato è completamente decomposto: l'acido resta disciolto nell'alcoole, e la maggior parte del cloruro di potassio si precipita. Col raffreddamento del liquido l'acido iodopicrenico cristalliza ritenendo qualche traccia di cloruro di potassio. Separato da que-

st'ultimo per mezzo dell'etere, si evapora a secco la soluzione eterea e si fa cristallizzare il residuo, sciogliendolo nell'alcoole bollente.

Così ottenuto, l'acido iodopicrenico cristallizza talvolta in piccoli prismi romboidali di color giallo chiaro, tal altra in laminette micacee di un magnifico color giallo d'oro, somigliantissime all'ioduro di piombo cristallizzato. Nonostante tal differenza nell'aspetto esteriore de' cristalli, sottoposti all'analisi elementare mi diedero gli stessi risultati numerici. Quel che prova non essere gli acidi mentovati due corpi identici, ma semplicemente isomeri, è che ciascuno di essi, disciolto nell'alcoole bollente, cristallizza sempre colla forma sua propria, nè mai l'uno prende le apparenze dell'altro. Non ho peranche potuto precisare le condizioni in cui l'acido iodopicrenico prende l'uno o l'altro dei due stati isomeri. Del resto, tranne le differenze di sopra notate, non se ne osservano altre; dimodochè quel che vado a dire delle proprietà dell'acido iodopicrenico è applicabile sia all'una che all'altra modificazione.

Questo corpo non ha odore. Il suo sapore è di un'amarezza insopportabile. Imbianca la carta tinta colla laccamuffa, senza arrossarla. Applicata sull'epidermide vi produce una macchia gialla indelebile, la quale non va via se non quando si stacca la stessa epidermide. E' quasi insolubile nell'acqua anche bollente, molto solubile nell'alcoole e più ancora nell'etere. Col riscaldamento prima si fonde, poscia si scompone producendo una debole detonazione e sviluppando vapori di iodio.

Combinandosi con la potassa, con la soda e con l'ossido d'ammonio, forma dei sali color giallo-arancio magnificamente cristallizzati. Il sale di barite è poco solubile, e cristallizza in lamine di color rosso vivacissimo.

Le soluzioni acquose degli iodopicrenati alcalini precipitano in rosso di ruggine col solfato di rame, in giallo canarino col percloruro di ferro, in giallo d'oro col nitrato di piombo, in giallo cedrino col sublimato e coll'allume, in bianco gialliccio col cloruro di cobalto. Al contrario non precipitano i sali di magnesia nè quelli di stronziana.

Le analisi dell'acido libero mi diedero i seguenti risultati, che conducono alla formola $HO + C^{12}H^{2}I^{2}AzO^{5}$;

I. 0,426 Acido iodopicrenico, 0,041 acqua e 0,291 acido carbonico.

II. 0,399 Acido iodopricrenico, 0,0375 acqua e 0,2725 acido carbonico:

0,8205 Acido iodopicrenico, 25,5 cm. cb. gas azoto umido a 16° e 0^m,760.

	Esperienza I.	Esperienza II.	Calcolo
Carbonio	18,63	18,62	18,46
Idrogeno	1,07	1,04	0,77
Iodio	»	»	64,87
Azoto	3,61	3,61	3,60
Ossigeno	»	»	12,30

Se dagli elementi dell'acido anilotico si sottraggono due equivalenti di acido carbonico, resta $C^{12}H^{4}AzO^{5}$, in cui sostituendo due equivalenti d'iodio a due equivalenti d'idrogeno si ha $C^{14}H^{2}I^{2}AzO^{5}$, cioè la formola dell'acido iodopicrenico. Ond'è che per produrre quest'ultimo, l'acido anilotico cede alla potassa due equivalenti di carbonio e quattro di ossigeno allo stato di acido carbonico, e nel tempo stesso due equivalenti di iodio prendono il luogo di due equivalenti d'idrogeno. Quest'ultimo combinandosi con un'altra porzione d'iodio produce dell'acido idroiodico, che reagendo sulla potassa forma ioduro di potassio.

* * *

Iodopicrenato d'argento. — E' una polvere gialla, leggiera ed insolubile, la quale si ottiene per doppia scomposizione, versando del nitrato d'argento in una soluzione d'iodopicrenato di potassa, di soda o d'ammoniaca. La sua formola è $AgO + C^{12}H^{2}I^{2}AzO^{5}$.

I. 0,641 Iodopicrenato d' argento diedero 0,0335 acqua e 0,341 acido carbonico.

II. 0,6875 Iodopicrenato d'argento, 0,0355 acqua e 0,367 acido carbonico.

III. 0,6455 Iodopicrenato d'argento, 0,0345 acqua e 0,343 acido carbonico.

Per l'azoto:

I. 0,746 Iodopicrenato d'argento produssero 18 cm. cb. Azoto umido a 18° e 0^m,762.

II. 0,5695 Iodopicrenato d'argento, 14,5 cm. cb. azoto umido a 18° e 0^m,758.

Per determinare l'argento non ho potuto, come ne' casi ordinari dosare il residuo della combustione del sale, giacchè il metallo resta in gran parte combinato coll'iodio allo stato d'ioduro d'argento, ed in parte ridotto; per la qualcosa disciolsi il sale nello acido nitrico coll'aiuto del riscaldamento, e precipitai la soluzione con acido idroclorico. In ultimo lavai il cloruro d'argento prima con alcoole e poi con acqua.

I. 0,6935 Iodopicrenato d'argento, 0,197 cloruro d'argento.

II. 0,7005 Iodopicrenato d'argento, 0,200 cloruro d'argento.

Da tutti questi dati risulta che 100 parti d'iodopicrenato d'argento contengono:

	Esperienza			*Calcolo*
	I.	II.	III.	
Carbonio	14,51	14,56	14,49	14,48
Idrogeno	0,58	0,57	0,59	0,50
Iodio	»	»	»	50,90
Azoto	2,79	»	»	2,82
Argento	21,40	21,51	»	21,66
Ossigeno	»	»	»	9,64

Iodopicrenato di potassa. — Allo stato anidro ha per formola $KO^{12}H^2I^2AzO^4$. Il sale cristallizzato contiene tre equivalenti e mezzo di acqua combinata, o sia sette equivalenti d'acqua per due di sale. Riscaldato a 100°, ovvero esposto nel vuoto pneumatico accanto all'acido solforico, lascia sviluppare tutta l'acqua che contiene, e diventa anidro. Messo sopra una foglia di platino e scaldato sulla fiamma di una lampada, si scompone tutto ad un tratto, producendo una debole esplosione, e lasciando un abbondante residuo di carbone in forma di striscie nere che svolazzano nell'aria.

Cristallizza in lunghi aghi di color giallo-arancio, i quali sembrano de' prismi quadrangolari. Parlando dell'acido iodopicrenico, ho di già indicato il metodo che si tien per preparare il sale di potassa. Le determinazioni quantitative de' suoi elementi hanno dato i risultati seguenti:

0,684 Iodopicrenato di potassa produssero 0,0845 acqua e 0,391 acido carbonico.

0,367 Iodopicrenato di potassa, trattati con acido solforico infuocato il residuo in un crogiuolino di platino, lasciano 0,067 di solfato neutro di potassa.

0,3495 Iodopicrenato di potassa, decomposti con un eccesso di potassa, produssero 0,355 ioduro d'argento.

L'iodopicrenato di potassa contiene adunque, in 100 parti:

	Esperienza	*Calcolo*
Carbonio	15,59	15,65
Idrogeno	1,37	1,20
Iodio	54,74	55,00
Azoto	»	3,05
Ossigeno	»	14,83
Potassa	9,87	10,27

Per determinare l'acqua di cristallizzazione, riscaldai fra 100° e 110° 1g,788 d'iodopicrenato di potassa ben cristallizzato in una corrente d'aria secca. La perdita fu di 0,121 cioè di 6,77 per 100: il calcolo indicherebbe 6,84.

Iodopicrenato di soda. — Si prepara come il sale precedente adoperando soda invece di potassa; ovvero disciogliendo l'acido iodopicrenico in una soluzione bollente di carbonato di soda.

Cristallizza facilmente in lamine rettangolari di color giallo-arancio.

E' solubile nell'acqua e nell'alcoole, ed ha le stesse reazioni del sale di potassa. Contiene 4 equivalenti d'acqua di cristallizzazione, che si sviluppano alla temperatura di 100°, ovvero nel vuoto.

0,4575 Iodopicrenato di soda diedero 0,066 acqua e 0,2665 acido carbonico.

	Esperienza	Calcolo
Carbonio	15,89	16,07
Idrogeno	1,60	1,35
Azoto	»	3,13
Iodio	»	56,41
Ossigeno	»	16,09
Soda	»	6,95

D'altra parte trovai col solito metodo che 1g,148 d'iodopicrenato di soda cristallizzato perde 0,0935 d'acqua, o sia 8,14 per 100. Secondo il calcolo la perdita dovrebbe essere di 8,01.

Le idee ricevute oggigiorno dai chimici sulla natura degli acidi copulati suggeriscono considerazioni analoghe su quella degli acidi anilotico e iodopicrenico. Ammesso difatto che il primo risulti dalla combinazione dell'acido salicilico coll'acido nitrico, i quali nell'atto della loro unione abbandonano l'uno l'idrogeno l'altro l'ossigeno, necessari alla formazione di un equivalente d'acqua, la sua composizione sarà rappresentata dalla formola razionale $C^{14}H^{4}O^{5}+AzO^{4}$, che dinota un composto di acido iponitrico e di acido salicilico disidrogenato. La natura dell'acido iodopicrenico potrà venire interpretata dietro lo stesso principio. Abbiamo veduto che, per trasformarsi in acido iodopicrenico, l'acido anilotico perde due equivalenti di carbonio e quattro di ossigeno allo stato di acido carbonico, e due d'idrogeno, acquistando invece di questi ultimi due equivalenti d'iodio. Ora l'idrogeno ed il carbonio non possono venire che dall'acido salicilico, giacchè l'acido iponitrico non ne contiene. All'incontro l'ossigeno necessario alla trasformazione del carbonio in acido carbonico potrebbe essere fornito sì dall'uno che dall'altro, essendo un elemento comune ad entrambi. Se ammettiamo che l'acido iponitrico è quello che somministra questi quattro equivalenti di ossigeno, de' suoi elementi non resterebbe altro che l'azoto in combinazione con la materia organica. Intanto le reazioni dell'acido iodopicrenico mostrano ad evidenza che tale supposizione sarebbe senza verun fondamento. Tanto l'acido libero quanto le sue combinazioni saline si decompongono col riscaldamento, producendo una deflagrazione simile

a quella che ha luogo in una mescolanza di nitro e di una materia organica. Questo fenomeno è un indizio certo che il corpo in questione racchiude un ossiacido dell'azoto, e prova per conseguenza che non solo l'idrogeno ed il carbonio vengono dalla scomposizione dell'acido salicilico, ma anche l'ossigeno. Ciò posto, sottraendo dalla formola dell'acido salicilico due equivalenti di carbonio, quattro d'ossigeno, due d'idrogeno, e sostituendo a questo ultimo due equivalenti di iodio, si ha una sostanza della formola $C^{12}H^3I^2O$, la quale reagendo sull'acido nitrico produce acqua e acido iodopicrenico. Per la qual cosa la formola razionale di quest'ultima diventa $C^{12}H^2I^2O + AzO^4$.

Il corpo $C^{12}H^3I^2O$ non è conosciuto allo stato libero; ma un composto corrispondente, in cui il cloro tiene il luogo dell'iodio, è stato scoperto e descritto da Laurent col nome di acido clorofenesico. Quello che esiste nell'acido iodopicrenico, copulato coll'acido nitrico, sarebbe per conseguenza l'acido iodofenisico, e deriverebbe dall'acido fenico $C^{12}H^5O$, per la sostituzione di due equivalenti d'iodio e due equivalenti d'idrogeno.

La facilità con cui l'acido salicilico si trasforma in acido fenico ed in acido carbonico è un altro fatto che conferma viemaggiormente l'esattezza della formola adottata.

Combinazione del salicile.

Salicile. — Ho dato questo nome ad un corpo non per anche isolato, e per conseguenza non conosciuto allo stato libero, il quale nelle sue numerose combinazioni fa l'ufficio di corpo semplice. Unito all'idrogeno forma un composto in cui si osservano tutte le proprietà di idracido, mentre coll'ossigeno dà origine ad un ossiacido molto energico. La sua composizione sarebbe rappresentata dalla formola $C^{14}H^5O^4$.

L'idracido del salicilo, cui ho dato il nome di *acido idrosalicilico* o d'*idruro di salicile,* reagendo sugli ossidi metallici ingenera dell'acqua e dei composti binari formati di salicile e dei metalli contenuti negli ossidi adoperati, che è quanto dire, de' saliciluri metallici, nello stesso modo appunto che fanno gl'idracidi

della chimica minerale. Dunque il radicale di questa serie di composti assomiglia moltissimo al cianogeno, il quale, tuttochè composto di azoto e di carbonio, non si combina che coi corpi semplici, quasi fosse esso stesso un corpo elementare, e per le sue reazioni si avvicina al cloro ed agli altri alogeni.

Per ora io propongo la teoria del salicilo come una semplice ipotesi, atta a spiegare le numerose metamorfosi della sostanza chiamata idruro di salicile, ed a collegare sotto un sol punto di vista i prodotti che ne risultano. Se altre ipotesi più plausibili di questa venissero prodotte, ovvero se la scoperta di altri fatti mostrasse essere erronea, io sarei il primo ad abbandonarla; ma fintantochè tale teorica si presta felicemente alla spiegazione di tutta una serie di fenomeni, non sarebbe ragionevole il rigettarla per questo solo che è fondata sull'esistenza di un corpo problematico. Del resto, il non aver potuto isolare finora il salicilo non è una ragione per riguardare la sua esistenza allo stato libero come impossibile, giacchè, non avendo ancora potuto procacciarmi la quantità d'idruro di salicilo che si richiederebbe a tale ricerca, non ho fatto sin quì che pochissimi tentativi, e non so che altri ne abbia fatti. Ora che conosco meglio la natura della salicina e le decomposizioni ond'è capace, spero non mi riuscirà difficile di trovare un processo per ottenere l'idruro di salicilo più semplice e più produttivo di quello che oggi si adopera; ed allora tenterò ogni mezzo per arrivare a tale intendimento.

Idruro di salicile. — Questo corpo, che si può ottenere artificialmente decomponendo la salicina per mezzo di certi corpi ossidanti, ha tutte le proprietà di un olio essenziale, e fa parte di certa essenza naturale, che si cava con la semplice distillazione dei fiori di *spiroea ulmaria*.

Si prepara per mezzo della salicina, disciogliendo questa sostanza al caldo in una piccola quantità d'acqua, ed aggiungendovi, allorchè è tutta disciolta, un miscuglio di acqua, acido solforico e bicromato di potassa. Si riscalda il liquido misto in un apparato distillatorio, e si raccolgono i prodotti in un recipiente raffreddato all' esterno. Sulle prime si stabilisce una reazione molto viva, accompagnata da sviluppo abbondante di materie gazose, il perchè bisogna guardarsi dal versare sulla salicina tutto

il miscuglio di acido solforico e bicromato di potassa in una sola volta. Il liquido, che prima era rosso, ben presto diventa di color verde; nel recipiente si raccoglie un'acqua di odore aromatica e di apparenza latticinosa, dovuta all'innumerevoli goccioline di idruro che vi sono sospese; nel tempo stesso si sviluppa dell'acido formico e dell'acido carbonico. A poco a poco le gocciole d'idruro si raccolgono in fondo dell'acqua, ove formano un liquido denso e di consistenza oleosa.

Ora che abbiamo dei dati certi sui componenti immediati della salicina, la sua trasformazione in idruro non è difficile ad intendersi. L'acido solforico, decomponendo il bicromato di potassa, rende libero l'acido cromico il quale, cedendo alla salicina la metà dell'ossigeno che contiene, si trasforma in sesquiossido di cromo. Quest'ultimo, dal canto suo, si combina coll'acido solforico esuberante contenuto nel liquido, per formare solfato di cromo, d'onde il color verde che prende la soluzione. Dall'altra parte l' ossigeno abbandonato dall' acido cromico reagisce tanto sulla saligenina quanto sullo zucchero ond'è composta la salicina. Alla saligenina toglie due equivalenti d' idrogeno per formare acqua, trasformandola in idruro di salicile; e, combinandosi cogli elementi dello zucchero, forma acido carbonico e acido formico. Ho già fatto notare che, mettendo la saligenina in queste stesse condizioni, si ottiene idruro di salicile solamente senza acido formico e acido carbonico, e che all'incontro, riscaldando dello zucchero con una mescolanza d'acqua, acido solforico e bicromato di potassa, si forma acido formico ed acido carbonico senza idruro. Conseguentemente la salicina, che contiene la saligenina e lo zucchero, trattata nello stesso modo fornisce al tempo stesso i prodotti che risultano dalla decomposizione di entrambi, cioè idruro di salicile, acido formico ed acido carbonico. La metamorfosi della saligenina in idruro è paragonabile a quella dell'alcoole in aldeide. In ambi i casi vi ha eliminazione di due equivalenti di idrogeno, ed è prodotto dalla stessa cagione, cioè dall'influenza dei corpi ossidanti.

L'idruro di salicile bruto si presenta sotto l'aspetto di un olio color rosso più o meno carico; il suo odore grato ed aromatico ricorda quello delle mandorle amare. Basta una semplice distil-

lazione per privarlo di ogni colore, e renderlo limpido come acqua; ma lasciato per qualche tempo a contatto coll'aria libera, ovvero in boccie mal chiuse, torna a divenir rosso come prima. Del resto, tranne il colore, non soffre altra alterazione per il contatto dell'aria. Messo sulla lingua, produce quel senso di bruciore comune alla più parte degli olii essenziali. E' discretamente solubile nell'acqua, solubilissimo nell'alcoole e nell'etere. La sua densità è di 1,1731 alla temperatura di 13°,5 e bolle a 196°,5 sotto la pressione di 0^m,760.

La soluzione acquosa ha lo stesso odore aromatico dell'idruro, scolora la carta di laccamuffa senza arrossarla, e tinge in paonazzo carico i sali di sesquiossido di ferro. Tal colore si conserva inalterato fuori del contatto dell'aria; ma all'aria libera sparisce a poco a poco; gli acidi lo distruggono all'istante. Al contrario i sali di protossido di ferro non vi hanno azione alcuna; e nessun altro sale metallico lo precipita, salvo il sottoacetato di piombo, che vi produce un precipitato giallo.

Questo acido decompone i carbonati anche all'ordinaria temperatura, scacciandone l'acido carbonico, messo a contatto cogli alcali caustici vi si combina, sviluppando calore; e se la soluzione alcalina è abbastanza concentrata, il composto si separa sotto forma solida.

Se in una campanina di vetro piena di mercurio e capovolta in un bagno dello stesso metallo, si fa penetrare dell'idruro e poscia un po' di potassio, non appena seguito il contatto fra i due corpi, si produce un abbondante sviluppo di gas idrogeno e si forma un composto solido di potassio e salicile, quello stesso che si ottiene trattando l'idruro con la potassa. L'acido idroclorico e tutti gli altri idracidi messi nelle stesse condizioni producono fenomeni analoghi.

Il cloro ed il bromo spiegano sull'idruro di salicile un'azione molto energica, accompagnata da innalzamento di temperatura e da sviluppo abbondante di acido idroclorico o idrobromico. L'idruro si trasforma in una massa solida e concreta, composta di cloruro o di bromuro di salicile. L'iodio si discioglie abbondantemente nell'idruro di salicile, ma non vi si combina, tanto che se si dibatte la soluzione bruna che ne risulta con un poco di mer-

curio; l'iodio si unisce al metallo e l'idruro ricomparisce con tutte le proprietà di prima.

L'acido nitrico concentrato lo trasforma prima in un corpo cristallizzato giallo che ho chiamato *nitrosalicido*, quindi in acido carbazotico. L'acido nitrico debole lo converte in un nuovo acido cristallizzato in aghetti di color giallo, che non ho peranche analizzato. L'ammoniaca lo trasforma in salicilimido, sostanza azotata di color giallo e cristallizzata in prismi, la cui scoperta è dovuta ad Ettling.

L'idruro di salicile, come accenna il suo nome, ha una tal composizione che si può riguardare come una combinazione di salicile e d'idrogeno ed è un vero idracido a radicale composto, analogo all' acido idrocianico. La formula del salicile essendo $C^{14}H^{5}O^{4}$, quella dell'idruro diviene $C^{14}H^{5}O^{4} + H$, ossia $C^{14}H^{6}O^{4}$. Per farne l'analisi elementare ho cercato di avere dell'idruro purissimo e privo d'ogni traccia d'acqua, condizione per quanto necessaria, altrettanto difficile ad ottenersi. Onde procurarsi l'idruro in tale stato, bisogna prima rettificarlo sul cloruro di calcio fuso e poscia distillarlo rapidamente in una stortina. L'acqua è la prima a svilupparsi; ma per avere dell'idruro completamente anidro, bisogna cambiare il recipiente quando una metà del liquido è già distillato, e raccogliere separatamente l'altra. Adoperando quest'ultima per le mie analisi, ho ottenuto i seguenti risultati:

	I.	II.	III
Idruro impiegato	0,445	0,474	0,361
Acqua ottenuta	0,195	0,209	0,165
Acido carbonico	1,117	1,185	0,906

I quali, tradotti in centesimi, danno:

	Esperienza			*Calcolo*
	I.	II.	III.	
Carbonio	68,45	68,17	68,44	68,85
Idrogeno	4,86	4,89	5,07	4,92
Ossigeno	26,69	26,94	26,49	26,23

Onde si raccoglie che l'idruro di salicile è isomero coll'acido benzoico cristallizzato.

Per sapere se allo stato di vapore questi due corpi avessero una condensazione diversa, ho voluto determinare la densità del vapore dell'idruro col metodo di Dumas: i dati di questa esperienza sono registrati nel seguente quadro.

Aumento del peso del pallone	0g,421
Volume interno del pallone in centim. cub. .	233
Temperatura del bagno segnata dal termometro a mercurio 230°, corrispondente a . . . del termometro ad aria:	225°
Temperatura della bilancia	13°
Pressione atmosferica	0m,764
Aria restata col vapore	0,0

Densità del vapore = 4,276.

Un equivalente d'idruro, ridotto allo stato aeriforme, occupa adunque 4 volumi come gli altri idracidi, e ciascun volume di vapore racchiude:

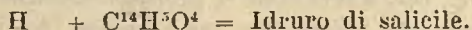
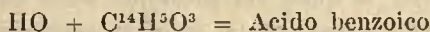
7	volumi	vapor	di carbonio . . .	= 2,9400
3	»	»	d'idrogeno . . .	= 0,2073
1	»	»	d'ossigeno . . .	= 1,1057
			Densità calcolata. .	= 4,2530

Quello che Dumas e Mitscherlich trovarono, ciascuno separatamente, per il vapore di acido benzoico, è rappresentato esattamente dallo stesso numero. Ecco adunque due corpi differentissimi per tutte le loro reazioni, i quali presentano la stessa composizione atomica, e la stessa condensazione allo stato di vapore. Vedremo tra poco che hanno ancora lo stesso equivalente, e che combinati con le basi producono composti isomeri.

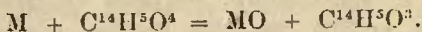
L' idruro di salicile non si combina con altri corpi, se non dopo di aver perduto alcuno de' suoi elementi. Per ciò il cloro,

il bromo, gli ossidi metallici messi a contatto con questa sostanza ne separano un equivalente d'idrogeno, e nel tempo stesso un equivalente di cloro, di bromo o di metallo si unisce in sua vece agli altri elementi dell'idruro. In quest'ultimo vi ha per conseguenza un equivalente d'idrogeno che si trova in uno stato diverso degli altri cinque, potendo venire eliminato da altri corpi; mentre 14 equivalenti di carbonio, 5 d'idrogeno e 4 di ossigeno vanno sempre uniti, fanno parte di tutti i composti di questa serie, e costituiscono ciò che ho chiamato salicile.

Premesse queste nozioni, s'intende agevolmente perchè, dotati della stessa composizione, l' idruro di salicile e l'acido benzoico differiscono tanto pei loro caratteri. Basta paragonare le formole razionali di tali sostanze per accorgersi che non potrebb'essere altrimenti:

$$HO + C^{14}H^{5}O^{3} = \text{Acido benzoico}$$
$$H + C^{14}H^{5}O^{4} = \text{Idruro di salicile.}$$

Onde si vede che l'acido benzoico contiene dell'acqua ed un acido anidro; l'idruro, al contrario, dell'idrogeno ed un radicale metalloido: il primo è un ossacido combinato coll'acqua, il secondo un idracido anidro. Essendo così diversi per la loro natura e pei principii immediati dei quali sono composti, sarebbe strano se i loro caratteri presentassero la più lontana somiglianza.

Facendo reagire l'idruro di salicile sopra un ossido metallico, ha luogo una doppia scomposizione, per cui si forma acqua ed un saliciluro metallico isomero col benzoato corrispondente. Difatto:

$$M + C^{14}H^{5}O^{4} = MO + C^{14}H^{5}O^{3}.$$

Ecco adunque dei casi d'isomeria di cui possiamo intendere gli effetti e spiegare la cagione. Fra l'acido benzoico e l'idruro di salicile vi son le stesse relazioni che fra gli acidi idrati considerati come ossacidi e gli stessi corpi riguardati come idracidi, secondo le due teoriche di Lavoisier e di Davy. L'acido benzoico corrisponde all'acido solforico $HO + SO^{3}$, l'idruro di salicile all'acido solforico $H + SO^{4}$.

Saliciluro di potassio. — Questo composto si ottiene facilmente mettendo l'idruro di salicile a contatto con una soluzione concentratissima di potassa. Rimestando la mescolanza con una bacchetta di vetro, l'idruro si concreta immediatamente in una massa salina di color giallo, che rimane senza disciogliersi nella soluzione alcalina messa in eccesso. Per depurarla si separa rapidamente dall'acqua madre, comprimendola fra carta asciugante, e si discioglie nell'alcoole anidro e bollente. Col raffreddamento del liquido il composto cristallizza in lamine quadrate di color giallo d'oro e di bellissima apparenza, che somigliano al molibdato di potassa.

Il saliciluro di potassio è solubilissimo nell'acqua e nell'alcoole, e possiede reazioni alcaline. Esposto all'aria non si altera se è ben secco; ma allo stato umido comincia dopo pochi minuti a coprirsi di macchie, le quali sul principio sono verdi e poi diventano nerastre. Tale alterazione si propaga rapidamente a tutta la massa del sale, che finisce per trasformarsi in una polvere nera, la quale per l'aspetto non differisce dal nero di fumo. Tra poco renderò conto dell'esame che ho fatto di tale metamorfosi.

L'acido carbonico non altera il saliciluro di potassio nè allo stato secco, nè in soluzione; ma la più parte degli altri acidi lo decompongono immediatamente, rigenerando l'idruro di salicile. La sua soluzione tinge in paonazzo i sali di perossido di ferro; precipita in giallo i sali di piombo, d'argento, di ossido e di sottosido di mercurio, di manganese, di barite, ecc. I cristalli di questo sale racchiudono una certa quantità d'acqua combinata, della quale riesce difficile privarli senza scomporli parzialmente. Allo stato anidro contiene un equivalente di potassio ed uno di salicile. Secondo Ettling, discogliendo il saliciluro di potassio nell'alcoole caldo, ed infondendo dell'idruro di salicile nella soluzione, si ottiene un sale acido, che cristallizza col raffreddamento.

Saliciluro d'ammonio. — Versando dell'ammoniaca sull'idruro di salicile, si forma un composto solido cristallino, giallo e poco solubile nell'acqua. Esponendo l'idruro all'azione dell'ammoniaca gazosa, si producono gli stessi fenomeni e si forma un sale cristallizzato in aghetti di color giallo. Queste combinazioni

sono fugacissime e si decompongono colla massima sollecitudine, sviluppando ammoniaca e lasciando allo stato libero l'idruro di salicile.

Saliciluro di bario. — Questo sale si prepara per doppia scomposizione versando del cloruro di bario, o qualunque altro sale solubile di barite, in una soluzione concentrata di saliciluro di potassio. Si può ottenere ancora saturando a caldo una soluzione di barite coll'idruro di salicile; col raffreddamento del liquido il saliciluro di bario si deposita in cristallini gialli aghiformi. Contiene un equivalente di bario, uno di salicile e due d'acqua di cristallizzazione.

0g,522 saliciluro di bario, trattati con acido solforico e calcinati, lasciarono 0,292 di solfato di barite.

D'altra parte:

0,650 dello stesso sale diedero 0,200 d'acqua e 0,898 di acido carbonico.

Cioè, per 100 parti:

	Esperienza	*Calcolo*
Carbonio	40,55 [1]	40,48
Idrogeno	3,41	3,37
Ossigeno	23,17	23,14
Bario	32,87	33,01

Per conoscere se la perdita che questo sale prova col riscaldamento corrispondente alla quantità d'acqua indicata dalla formola, ne riscaldai 1g,237 in una corrente di aria secca; dopo l'esperienza il suo peso era diminuito di 0,110, il che corrisponde a 8,8 per 100 d'acqua. Il calcolo darebbe 8,6.

Saliciluro di rame. — Questo composto si prepara mettendo dell'idrato di rame recentemente precipitato in una soluzione acquosa d'idruro di salicile e dibattendo il miscuglio: il colore dell'idrato si scambia immediatamente in verde, e se la soluzione

---

[1] L'acido carbonico fornito dall'analisi non dà che 37,67 di carbonio sopra 100 parti di saliciluro di bario; ma a questa quantità bisogna aggiungere 2,88 di carbonio che restano nel tubo combinati colla barite allo stato di carbonato.

d'idruro è in eccesso rispetto all'ossido, tutto l'idrato si trasforma in saliciluro di rame. Raccolto il precipitato su di un filtro, si lava con alcoole e si prosciuga a bagno maria. Così ottenuto è una polvere verde, leggiera, amorfa, di sapor metallico leggermente aromatico, e quasi del tutto insolubile.

Riscaldando questo sale all'aria, si sviluppano vapori bianchi ed abbondanti, i quali condensandosi sui corpi freddi producono delle laminette cristalline dotate di molto splendore. Facendo la medesima esperienza in una storta piena di gas acido carbonico, si sollevano vapori della stessa natura che vanno a condensarsi nel collo della storta in un liquido oleoso, il quale raffreddandosi cristallizza. Questa sostanza sarebb'ella forse il salicile? la quantità di materia onde potevo disporre non mi ha permesso di decidere tal questione. Ettling, che di recente ha esaminato questo soggetto, attribuisce al corpo cristallizzato in esame una composizione corrispondente alla formola $C^{14}H^5O^3$ e gli ha dato il nome di *parasalicile*.

Il saliciluro di rame non racchiude acqua combinata ,almeno dopo di essere stato scaldato a 100°, e si compone di un equivalente di rame ed uno di salicile. La sua formola è per conseguenza $Cu + C^{14}H^5O^4$.

Coll'analisi elementare da:

I. 0g,466 di saliciluro di rame ottenni 0,146 di acqua e 0,939 d'acido carbonico.

II. 0,466 Idem. 0,144 acqua e 0,925 acido carbonico.

Colla calcinazione all'aria libera:

I. 0,0326 di saliciluro di rame lasciarono 0,082 di ossido per residuo.

II. 0,310 Idem, 0,079 ossido di rame.

	Esperienza		*Calcolo*
	I.	II.	
Carbonio	54,95	54,13	55,00
Idrogeno	3,47	3,43	3,27
Ossigeno	21,51	22,10	20,98
Rame	20,08	20,34	20,75

Alterazione del saliciluro di potassio all'aria umida.

Ho fatto precedentemente osservare, che quante volte si lascia per un certo tempo a contatto dell'aria il saliciluro di potassio non ben prosciugato, questo composto non tarda ad alterarsi coprendosi di macchie verdastre, che poscia diventano nere e si estendono a tutta la massa salina. Se si fa tale esperienza in un tubo pieno di ossigeno sul tino a mercurio, si vede diminuire il volume gazoso a seconda che l'alterazione progredisce. In ultimo tutto l'ossigeno resta assorbito, e non si sviluppa altra sostanza gazosa in sua vece. Nessun cambiamento si manifesta se si rinchiude il saliciluro di potassio in un'atmosfera priva di gas ossigeno, ovvero se tanto il sale quanto l'ossigeno son privi di umidità. Ond'è manifesto che l'acqua e l'ossigeno sono gli agenti indispensabili di tal fenomeno.

Quando la trasformazione è completa, il prodotto ha l'aspetto del nero animale. Esso si compone di due sostanze diverse, l'una delle quali si discioglie facilmente nell'acqua, dove l'altra è pressochè del tutto insolubile. Quest'ultima è di un nero perfetto, insipida, senza odore, solubilissima nell'alcoole, nell'etere e nei liquidi alcalini. In quest'ultimo caso le soluzioni sono precipitate dagli acidi, ed allora il corpo nero ricomparisce con tutte le sue proprietà.

Questa sostanza, alla quale ho dato il nome di *acido melanico* per alludere al suo colore, scompone i carbonati alcalini con isviluppo di acido carbonico, producendo delle soluzioni di color bruno. Riscaldata all'aria libera, brucia senza fiamma, e non lascia residuo di sostanza minerale dopo la combustione. Infine per le sue proprietà non differisce gran fatto dall'acido ulmico, salvo che il suo colore è di un bel nero vellutato. Non sarebbe improbabile che quest'acido facesse parte del terriccio, e costituisse l'ultimo periodo della metamorfosi di tale sostanza.

Per determinare la composizione ho prescelto il melanato di argento, che ho preparato sciogliendo l'acido melanico nell'ammoniaca, e precipitando la soluzione con nitrato d'argento, dopo

di aver separato l'ammoniaca esuberante per mezzo dell'ebollizione. Il sale era in forma di polvere nera e pesante. Avendolo ben diseccato ad una temperatura di 120° ed in tale stato analizzato, da:

0g,500 ottenni 0,088 acqua 0,500 acido carbonico.

0,200 lasciarono, dopo la combustione, 0,096 argento metallico.

Da tali dati risulta che il melanato d'argento ha per formola $AgO + C^{10}H^4O^5$. Difatto si avrebbe da 100 parti di sale:

	Esperienza	*Calcolo*
Carbonio	27,27	27,27
Idrogeno	1,95	1,82
Ossigeno	22,78	21,82
Argento	48,00	49,09

Per l'acido libero ebbi i seguenti risultati:

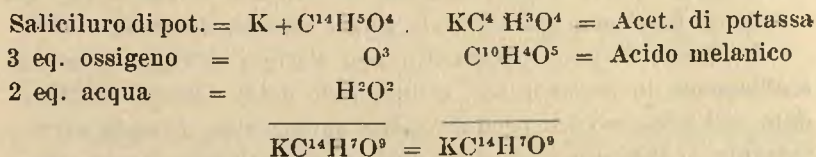
0g,350 acido melanico 0,127 acqua, 0,722 acido carbonico. D'onde:

	Esperienza	*Calcolo*
Carbonio	56,25	57,78
Idrogeno	4,03	3,85
Ossigeno	39,72	38,37

Per indagare in che stato di combinazione si trovavano gli altri elementi di saliciluro di potassio, presi ad esaminare il liquido per mezzo del quale avevo separato l'acido melanico. Esso aveva le seguenti reazioni. Alle carte reagenti non si mostrava nè acido nè alcalino. Evaporato a bagno maria, lasciò un residuo salino quasi bianco e deliquescente, il quale infuocato in un crogiuolo di platino si scomponeva, lasciando in ultimo un residuo di carbonato di potassa. La soluzione non veniva precipitata nè dai sali di calce, nè da quelli di barite, nè dall'acetato di piombo. Il nitrato d'argento e quello di sottossido di mercurio vi cagionavano un precipitato bianco caseoso. Questi saggi indicherebbero che la sostanza in questione era acetato di potassa; nondi-

meno, per escludere ogni dubbio, mischiai il liquido con acido solforico, e distillai il miscuglio finchè i 4/5 circa erano passati nel recipiente. Il liquido distillato avea un debole odor di aceto; lo saturai con idrato di barite e precipitai la base eccedente per mezzo dell'acido carbonico. Fatto bollire il liquido, filtrato, e poscia evaporato a secchezza, lasciò un residuo salino avente tutte le proprietà e le reazioni dell'acetato di barite. Versando su questo residuo dell'acido solforico concentrato, si svilupparono in abbondanza vapori di acido acetico.

Da quel che precede si raccoglie adunque che il saliciluro di potassio in presenza dell'acqua e dell'ossigeno si trasforma in acido melanico ed in acetato di potassa. D'altra parte, poichè la quantità d'acido acetico prodotto basta appunto a formare colla potassa un sale neutro, naturalmente consegue che per ciascuno equivalente di saliciluro di potassio si forma un solo equivalente d'acido acetico. Ora la composizione del saliciluro di potassio è tale che, aggiungendo ai suoi elementi tre equivalenti di ossigeno e due di acqua, si ha esattamente quella dell'acido melanico e dell'acetato di potassa, presi insieme, come dimostra l'equazione seguente:

Saliciluro di pot. =	$K + C^{14}H^{5}O^{4}$	$KC^{4}H^{3}O^{4}$	=	Acet. di potassa
3 eq. ossigeno =	O^{3}	$C^{10}H^{4}O^{5}$	=	Acido melanico
2 eq. acqua =	$H^{2}O^{2}$			
	$KC^{14}H^{7}O^{9}$ =	$KC^{14}H^{7}O^{9}$		

Acido salicilico. — Quest'acido, che nella serie de' composti del salicile costituisce l'ossido di tal radicale, si ottiene fondendo un miscuglio d'idruro e di potassa caustica in eccesso. Sulle prime la massa diventa di color rosso carico, ma indi a poco si scolora compiutamente sviluppando gas idrogeno, come si osserva quando si tratta allo stesso modo l'essenza di mandorle amare. Cessato lo sviluppo gazoso, si ritrae la sostanza dal fuoco, si discioglie in acqua, e si scompone versandovi dell'acido idroclorico. Allora l'acido salicilico si precipita in fiocchi cristallini e leggeri, che hanno l'aspetto dell'acido benzoico. Per depurarlo basta discio-

gliere il prodotto bruto nell'acqua bollente e farlo nuovamente cristallizzare. Secondo Gerhardt, si può ottenere ancora l'acido salicilico, sottomettendo la salicina allo stesso trattamento: si sviluppa del gas idrogeno dalla massa fusa, e si forma acido salicilico ed acido ossalico, che restano combinati colla potassa allo stato salino. Versando un acido nella soluzione alcalina, si precipita l'acido salicilico, e l'acido ossalico resta nell'acqua madre.

Cahours ha trovato ultimamente che l'olio essenziale della *Gualteria procumbens*, conosciuto in commercio col nome di *olio di Wintergreen*, è un etere naturale composto di acido salicilico ed ossido di metile. Questo etere composto, che si può formare artificialmente distillando una mescolanza di spirito pirolegnoso, acido idroclorico ed acido salicilico, presenta il fatto importante di contenere due corpi, i quali non erano stati peranche rinvenuti nel regno organico, e non si conoscevano che come prodotti artificiali.

L'acido salicilico è pochissimo solubile nell' acqua fredda, discretamente solubile nell'acqua bollente, solubilissimo nell'alcoole e nell'etere. La sua soluzione acquosa colora i sali di perossido di ferro in paonazzo, come fa l'idruro di salicile; arrossa vivamente la tintura di laccamuffa, e scompone i carbonati. Ha un sapore dolciastro che irrita la gola e provoca la tosse.

L'acido solforico concentrato non l'altera a freddo: col riscaldamento lo incarbonisce, sviluppando acido solforoso. Riscaldato coll'acido nitrico produce acido carbazotico. L'acido nitrico fumante lo trasforma in acido anilico all'ordinaria temperatura. Esposto all'azione del calore, prima si fonde poscia si volatilizza senza scomporsi: i vapori condensandosi cristallizzano in lunghi aghi bianchi molto somiglianti all'acido benzoico sublimato.

L'acido salicilico cristallizzato contiene un equivalente di acqua funzionante da base, la quale non può venire separata che da una base più energica. La sua formola è per conseguenza $HO + C^{14}H^{5}O^{5}$:

	I.	II.
Acido salicilico	0,307	0,350
Acqua	0,122	0,140
Acido carbonico	0,678	0,775

o sia per 100 parti:

	Esperienza I.	Esperienza II.	Calcolo
Carbonio	60,22	60,38	60,87
Idrogeno	4,41	4,44	4,35
Ossigeno	35,37	35,18	34,78

Per verificare l'equivalente dell'acido salicilico con qualche esperienza diretta, prescelsi il salicilato d'argento. Questo sale si presenta in polvere bianca insolubile, e si ottiene facilmente per doppia scomposizione versando del nitrato d'argento neutro in una soluzione di salicilato d'ammoniaca:

0g,420 salicilato d'argento produssero 0,079 acqua e 0,530 acido carbonico:

0,307 dello stesso sale lasciarono, dopo la combustione 0,133 di argento metallico:

	Esperienza	Calcolo
Carbonio	34,41	34,29
Idrogeno	2,09	2,04
Ossigeno	20,18	19,59
Argento	43,32	44,08

Cloruro di salicile. — Se nell'idruro di salicile si fa passare una corrente di gas cloro, ha luogo una reazione vivissima accompagnata da innalzamento di temperatura e da sviluppo di acido idroclorico. Cessati tali fenomeni, il liquido raffreddandosi cristallizza in una massa bianca e concreta.

Sciogliendo questo prodotto nell'alcoole caldo si ottiene col raffreddamento il cloruro di salicile cristallizzato in lamine rettangolari d'aspetto perlaceo. In tale stato non si può riguardare come purissimo, giacchè ritiene qualche traccia di una materia oleosa d'odore spiacevole, la quale macchia la carta come fanno le sostanze grasse. Privata da quest'ultima con reiterate soluzioni e cristallizzazioni, prende una forma cristallina affatto diversa

della precedente, abbenchè io non possa affermare che appartengono a sistemi differenti. Quando il cloruro di salicile è perfettamente puro, cristallizza in lunghi prismi appartenenti al sistema rettangolare dritto, e bianchi come la neve. Ha un sapore forte e pungente, ed un odore sgradevole e caratteristico.

Nell'acqua è pochissimo solubile; ciò non ostante la soluzione acquosa prende una tinta violacea molto pronunziata a contatto de' sali di sesquiossido di ferro. E' solubilissima al contrario nell'alcoole, nell'etere e nelle soluzioni degli alcali fissi. In quest'ultimo caso il liquido è di color giallo d'oro, e contiene una combinazione chimica dell'alcali col cloruro di salicile. Quelle a base di potassa e di soda sono ancora capaci di critallizzare. I composti che forma cogli altri ossidi sono quasi tutti insolubili, di color giallo, e si preparano per doppia scomposizione. Gli acidi decompongono le combinazioni precedenti, precipitandone il cloruro di salicile con tutte le sue proprietà.

L'ammoniaca non pare combinarsi direttamente col cloruro di salicile, ma reagendo su tale sostanza da origine ad un nuovo prodotto, del quale parlerò tra poco.

Il cloruro di salicile possiede una stabilità veramente straordinaria, perlochè non solo si combina colle sostanze alcaline, ma si può perfino far bollire con una soluzione concentratissima di potassa senza che si decomponga. Dopo tal trattamento, neutralizzando l'alcali per mezzo di un acido, si può ritrarre il cloruro di salicile con tutti i suoi caratteri abituali.

Riscaldato, prima si fonde in un liquido senza colore, poscia si volatizza. Il suo vapore s'infiamma facilmente in contatto de' corpi accesi, e brucia con fiamma verde sui margini. Se viene riscaldato in vasi chiusi ad una temperatura non molto elevata, si sublima facilmente condensandosi in cristalli leggieri, aghiformi e bianchi come neve.

L'acido solforico concentrato discioglie il cloruro di salicile in un liquido giallo, che vien precipitato dall'acqua. L'acido nitrico lo trasforma in acido ossalico per mezzo del riscaldamento.

La sua formola è $C^{14}H^{5}O^{4}+Ch$, la quale denota una combinazione di un equivalente di cloro con uno di salicile. Le analisi conducono allo stesso risultato:

	I.	II.	III.
Cloruro di salicile	0,456	0,500	0,400
Acqua	0,133	0,156	0,116
Acido carbonico	0.892	0,972	0,778

Per il cloro:

	I.	II.
Cloruro di salicile	0,645	0,600
Cloruro d'argento	0.591	0,536

100 parti contengono adunque:

	Esperienza			*Calcolo*
	I.	II.	III.	
Carbonio	53,34	53,01	53,04	53,78
Idrogeno	3,24	3,46	3,21	3,20
Cloro	22,60	22,04	22,32[1]	22,63
Ossigeno	20,82	21,49	21,43	20,39

Bromuro di salicile. — Questa sostanza somiglia moltissimo alla precedente e si prepara con un processo analogo, trattando lo idruro di salicile col bromo.

Il bromuro di salicile cristallizza in aghetti privi di colore, ha la stesse reazioni del cloruro e com'esso forma delle combinazioni definite colle basi. L'analisi ha dato:

	I.	II.
Bromuro di salicile	0,500	0,400
Acqua	0,117	0,089
Acido carbonico	0,765	0,608

D'altronde:

0g,582 Bromuro di salicile diedero 0,539 bromuro d'argento:

---

(1) Secondo la media delle due determinazioni.

	Esperienza I.	II.	*Calcolo*
Carbonio	41,72	41,45	42,15
Idrogeno	2,60	2,47	2,51
Ossigeno	16,80	17,20	16,07
Bromo	38,88	38,88	39,27

Azione dell'ammoniaca sui composti precedenti

Le combinazioni del salicile hanno molta tendenza ad appropriarsi gli elementi dell'ammoniaca sotto forma diversa da quella in cui si trovano ne' sali ammoniacali, dando origine per tal modo ad alcune sostanze azotate di una composizione singolarissima. Questi prodotti artificiali somigliano moltissimo a certe materie azotate, le quali si formano nella natura vivente, e non sono state peranche ottenute coi mezzi della chimica. Tali sono, a modo di esempio, la caffeina, l'asparagina, l'indaco, gli alcaloidi ecc. La produzione artificiale delle materie organiche azotate per mezzo dell'ammoniaca merita adunque tutta l'attenzione dei chimici, perciocchè ravvicina queste metamorfosi dei laboratorii a quelle che si operano in seno alle piante. Ed io tengo per certo, che nel formare i corpi azotati la natura si vale di mezzi analoghi a quelli adoperati dalla chimica, essendo indubitato che tutto l'azoto contenuto in tali sostanze, non perviene alle piante che sotto la forma d'ammoniaca.

Noi ignoriamo per qual ragione corpi così stabili, come sono l'ammoniaca e i derivati di salicile, si decompongono reciprocamente con tanta facilità, per dare origine a nuovi composti. Lo idruro, il cloruro, il bromuro di salicile, come dianzi ho fatto notare, funzionano da acidi, e però si combinano con le basi per formare composti salini. L'ammoniaca, per meglio dire l'ossido d'ammonio, che ordinariamente fa ufficio di base, si unisce come tale ai corpi mentovati per formare de' sali ; ma i composti che ne risultano hanno un'esistenza passeggiera e poco durevole. Perciò lasciati all'aria libera si decompongono, sviluppando ammoniaca ; ovvero

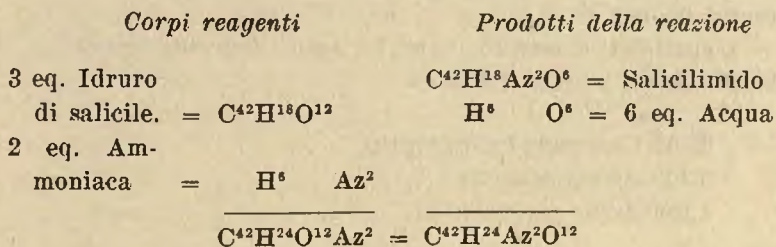
se vengono riscaldati, anche di pochi gradi, si cambia intieramente l'equilibrio delle loro molecole e si trasformano in altri prodotti in forza d'una reazione che si stabilisce tra l'idrogeno dell'ammoniaca e l'ossigeno della materia organica.

Salicilimido. — Questa sostanza è stata scoperta ed analizzata da Ettling: ciò non ostante darò un cenno delle sue principali proprietà e della sua composizione, per collegarla ad altri corpi analoghi da me trovati.

Per preparare il salicilimido si versa a goccia a goccia dell'ammoniaca in una soluzione alcoolica d'idruro di salicile: il liquore si trasforma in una specie di poltiglia, composta di cristallini gialli aghiformi. Riscaldando il liquido, i cristalli primamente depositati si disciolgono e col raffreddamento si formano dei prismi di color giallo d'oro e trasparenti, che costituiscono la sostanza in esame.

Il salicilimido è insolubile nell'acqua sia fredda, sia bollente, e si scioglie pochissimo nell'alcoole. La sua proprietà più essenziale è quella di venir decomposto dagli acidi e dagli alcali, rigenerando l'idruro di salicile e l'ammoniaca.

La sua composizione è data dalla formola $C^{42}H^{18}Az^2O^6$, e risulta dall'azione di due equivalenti d'ammoniaca sopra tre equivalenti d'idruro di salicile, i quali combinandosi producono un equivalente di salicilimido e sei equivalenti d'acqua, come fa vedere l'equazione seguente:

Corpi reagenti		*Prodotti della reazione*	
3 eq. Idruro di salicile.	= $C^{42}H^{18}O^{12}$	$C^{42}H^{18}Az^2O^6$	= Salicilimido
2 eq. Ammoniaca	= $H^6 \quad Az^2$	$H^6 \quad O^6$	= 6 eq. Acqua
	$C^{42}H^{24}O^{12}Az^2$	= $C^{42}H^{24}Az^2O^{12}$	

Clorosamido. — Qualora si fa passare una corrente di gas ammoniaco ben secco sul cloruro di salicile ridotto in polvere, il gas viene assorbito ed il cloruro di salicile si colora in giallo. Nello

stesso tempo, verso l'estremità del tubo per cui si sviluppa il gas sovrabbondante, si raccoglie dell'acqua che si condensa sulla interna superficie in forma di rugiada. Per esaurire l'azione è necessario ritrarre di tempo in tempo la materia dal tubo, polverizzarla e farvi passare nuovamente del gas ammoniaco. Terminata l'operazione, si discioglie il prodotto giallo nell'alcoole anidro e bollente, il quale raffreddandosi abbandona il clorosamido in bei cristallini gialli ed iridescenti.

Il prodotto bruto trattato con acqua non cede la più piccola traccia di sale ammoniaco, e per quanto diligentemente si esamini, non riesce a scoprirvi altra sostanza, oltre il clorosamido. L'ammoniaca adunque si decompone in contatto del cloruro di salicile, ma il suo idrogeno si combina coll'ossigeno della materia organica di preferenza che col cloro, e forma dell'acqua, sebbene l'affinità del cloro per l'idrogeno superi di gran lunga quella dell'ossigeno. Probabilmente si troverà la ragione di tale anomalia quando si conoscerà meglio l'intima costituzione de' composti del salicile.

Il clorosamido cristallizza in pagliette di color d'oro. E' insipido; insolubile nell'acqua, alla quale ciò non ostante comunica il suo colore, solubile nell'alcoole e nell'etere sopratutto a caldo. Riscaldato cogli acidi ovvero cogli alcali, si appropria gli elementi dell'acqua e riproduce l'ammoniaca ed il cloruro di salicile. L'acqua semplice, ed anche l'alcoole acquoso producono lo stesso effetto. L'alcoole anidro, al contrario, non vi esercita veruna azione.

L'analisi di questo corpo mi ha dato i seguenti numeri:
Per l'idrogeno ed il carbonio:

0,532 Clorosamido impiegato
0,165 Acqua ottenuta
1,080 Acido carbonico id.

Per l'azoto:

0,600 Clorosamido
33 cm. cub. azoto umido a 15°,5 e 0^m,751.

Per il cloro:

0,600 Clorosamido
0,582 Cloruro d'argento

i quali conducono alla formola $C^{24}H^{15}Az^{2}Ch^{3}O^{6}$.

Comparando i risultati delle analisi con quelli del calcolo si ha:

	Esperienza	*Calcolo*
Carbonio	55,36	56,06
Idrogeno	3,44	3,34
Azoto	6,39	6,23
Cloro	23,00	23,69
Ossigeno	11,81	10,68

Bromosamido. — Questa sostanza si prepara con un metodo analogo a quello con cui si ottiene il clorosamido. I fenomeni, che si producono durante l'azione del gas ammoniaco sul bromuro di salicile, sono identici con quelli cui dà origine il cloruro sottomesso allo stesso trattamento. Anche in questo caso si forma dell'acqua ed un prodotto giallo, il quale non differisce dal clorosamido che per contenere bromo invece di cloro.

Il bromosamido, trattato tanto cogli alcali quanto cogli acidi, si scompone, ed appropriandosi gli elementi dell'acqua riproduce l'ammoniaca ed il bromuro di salicile ond'ebbe origine. L'acqua, l'alcoole, l'etere operano su questa sostanza come sul clorosamido. Infine è tale la somiglianza che si nota tra le proprietà di entrambi; che quanto si è detto dell'una si può applicare all'altra. La sua composizione è rappresentata dalla formola $C^{42}H^{15}Az^{2}Br^{3}O^{6}$. Ecco i dati delle analisi.

Per l'idrogeno ed il carbonio:

I. 0,317 Bromosamido impiegato
0,077 Acqua ottenuta
0,499 Acido carbonico id.

II. 0,500 Bromosamido
0,120 Acqua
0,787 Acido carbonico

Per il bromo:

0,800 Bromosamido
0,762 Bromuro d'argento.

Per l'azoto:

0,504 Bromosamido
21,5 cm. cub. gas azoto umido a 13°,5 e 0^{m},759.

Combinando tutti questi dati avremo la seguente composizione in centesimi:

	Esperienza I.	*Esperienza* II.	*Calcolo*
Carbonio	42,92	42,92	43,61
Idrogeno	2,70	2,66	2,60
Azoto	5,01	5,01	4,84
Bromo	40,00	40,00	40,63
Ossigeno	9,37	9,41	8,32

Salicilamido. — Parlando dell'acido salicilico ho già accennato che, secondo le esperienze di Cahours, quest'acido, combinato coll'ossido di metile, costituisce l'olio volatile che si estrae dai fiori della *Gaultheria procumbens.* Lo stesso chimico, cimentando quest'etere composto con diversi agenti, è riuscito ad ottenere de' nuovi prodotti, tra i quali il salicilamido.

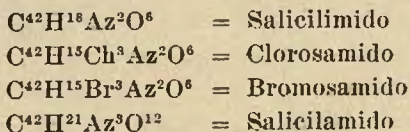
Quest'ultima sostanza, si ottiene per l'azione lenta dell'ammoniaca liquida sul salicilato di metilo. Mescolando un volume di quest'ultimo con 5 in 6 d'ammoniaca, ed abbandonando il miscuglio in una boccia chiusa, l'olio sparisce a poco a poco, e dopo alcuni giorni di contatto si trovano i due liquidi incorporati in uno solo. Il miscuglio è di color giallo scuro, ed evaporato a metà del volume primitivo produce de' cristalli aghiformi. Tirato a secchezza

lascia un residuo bruno e cristallino, il quale sottomesso alla distillazione sviluppa da principio vapori ammoniacali; poscia dà un liquido, che raffreddandosi si solidifica in massa cristallina di color giallo di solfo. Disciogliendo quest'ultima nell'etere ed abbandonando la soluzione all'evaporazione spontanea, il salicilamido cristallizza.

Il salicilamido depurato con ripetute cristallizzazioni è pochissimo solubile nell'acqua fredda, più solubile nell'acqua bollente, solubilissimo nell'alcoole e nell'etere. Riscaldato con precauzione si volatizza senza scomporsi, ed arrossa la tintura di laccamuffa.

L'ammoniaca opera sul salicilato di metilo come sull'ossalato di etilo, cioè ne separa la base organica allo stato d'idrato, e reagendo sugli elementi dell'acido produce un composto, che è allo acido salicilico ciò che l'ossamido è all'acido ossalico. La formola del salicilamido è per conseguenza $C^{14}H^{7}AzO^{4}$, la quale racchiude gli elementi dell'acido salicilico anidro e dell'ammoniaca, meno un equivalente d'idrogeno ed un equivalente d'ossigeno, che si sono riuniti nell'atto della reazione per formare acqua. Questa sostanza è isomera coll'acido antranilico scoperto da Fritzsche.

Per meglio osservare le relazioni che possono esservi fra i 4 composti enumerati, sarà utile mettere in confronto le formole che rappresentano la loro composizione, avvertendo che pel salicilamido prenderò il triplo della formola dianzi esposta, acciò si possano più facilmente notare i rapporti che vi sono fra i composti di questa serie. Avremo:

$C^{42}H^{18}Az^{2}O^{6}$ = Salicilimido
$C^{42}H^{15}Ch^{3}Az^{2}O^{6}$ = Clorosamido
$C^{42}H^{15}Br^{3}Az^{2}O^{6}$ = Bromosamido
$C^{42}H^{21}Az^{3}O^{12}$ = Salicilamido

Onde risulta che i tre primi composti hanno la stessa costituzione atomica, e solo differiscono perchè 3 equivalenti d'idrogeno del salicilimido sono rimpiazzati da 3 equivalenti di cloro nel clorosamido e da 3 equivalenti di bromo nel bromosamido. Quindi fra questi tre composti sono le stesse relazioni che si osservano

fra l'idruro, il cloruro e il bromuro di salicile. Il salicilamido, al contrario, ha un tipo di composizione diverso, mentre per la stessa quantità di carbonio contiene più idrogeno, più azoto e più ossigeno de' composti precedenti.

Nitrosalicido. — Riscaldando dell'idruro di salicile con acido nitrico alquanto diluito, si manifesta una vivissima effervescenza accompagnata da sviluppo di vapori nitrosi; nel tempo stesso lo idruro diviene più denso e va in fondo del liquido acido, dove prima vi galleggiava. In tale stato raffreddandosi si assoda in una sostanza gialla e cristallina che è il *nitrosalicido* bruto. Per depurarlo basta disciogliere tal prodotto nell'alcoole bollente e lasciarlo cristallizzare. Allora si presenta in cristallini aghiformi, gialli e lucenti.

Il nitrosalicido è di color giallo d'oro, di sapore astringente ed amaro, poco solubile nell'acqua, solubilissimo nell'alcoole. In contatto delle sostanze alcaline diventa immediatamente di color rosso di sangue.

Per la sua composizione ho trovato che:

0g,300 danno 0,086 acqua e 0,547 acido carbonico.

0,286 producono 20 cent. cub. di gas azoto saturo di umidità a 8° e 0^m,7735.

D'onde si deduce la formola $C^{14}H^5AzO^8$.

	Esperienza	*Calcolo*
Carbonio	49,72	50,30
Idrogeno	3,18	3,00
Azoto	8,63	8,38
Ossigeno	38,47	38,32

Conclusioni.

Le digressioni in cui ho dovuto necessariamente dilungarmi, parlando de' numerosi prodotti generati dalla salicina, non mi hanno permesso di tenere quell'ordine che sarebbe il più naturale ed il più conducente a dare una giusta idea della loro natura. Ora

che posso supporre cogniti i corpi di cui ho dato la descrizione, riassumerò in poche parole le cose principali trattate in questa Memoria, mostrando che tutti i fatti, onde si compone la storia della salicina, si possono ridurre ai seguenti capi principali.

1°) La salicina trattata colla sinaptasia si scinde in due altri corpi, uno dei quali è lo zucchero d'uva, identico per tutti i caratteri e per la composizione con quello che si estrae dall'uva e dagli altri frutti, e che si fabbrica artificialmente sottoponendo l'amido all'azione degli acidi o della diastasia; l'altro prodotto è un nuovo corpo organico cui ho dato il nome di saligenina. Le proprietà dello zucchero essendo note a tutti, non è necessario parlarne.

2°) La saligenina è una nuova sostanza cristallizzata, capace di molte metamorfosi in contatto degli agenti chimici. Il cloro la trasforma consecutivamente in clorosaligenina, biclorosaligenina, perclorosaligenina: composti dello stesso tipo della saligenina, in cui uno, due, tre equivalenti d'idrogeno sono rimpiazzati da altrettanti equivalenti di cloro. In ultimo la converte in acido clorofenisico identico con quello che Laurent e Erdmann avevano già ottenuto per l'azione del cloro sull'indaco. Fusa colla potassa caustica, sviluppa idrogeno e si trasforma in acido salicilico. Trattata con certi corpi ossidanti abbandona due equivalenti d'idrogeno e si converte in idruro di salicile.

3°) L'idruro di salicile è un idracido a radicale composto, il quale si può ottenere artificialmente desidrogenando la saligenina per mezzo dei corpi ossidanti, e fa parte dell'essenza naturale che si estrae, colla semplice distillazione, dai fiori d'ulmaria. Il cloro, il bromo, il potassio, gli ossidi metallici ne separano un equivalente d'idrogeno; ed un equivalente di cloro, di bromo, di potassio o di altro metallo subentra in sua vece per formare il cloruro, il bromuro di salicile ed i saliciluri metallici. Riscaldato coll'idrato di potassa fondente, scompone l'acqua dell'idrato: l'idrogeno si sviluppa, l'ossigeno trasforma l'idruro di salicile in acido salicilico, che è l'ossido del salicile.

4°) Trattando col cloro la salicina, lo zucchero che vi è contenuto non soffre alterazione alcuna; ma la saligenina si trasforma successivamente in clorosaligenina, biclorosaligenina, perclorosaligenina. Questi prodotti, incontrando allo stato nascente lo zuc-

chero della salicina, vi si combinano formando altrettanti composti dello stesso tipo della salicina.

5⁰) L'acido cromico, o in sua vece una mescolanza di acido solforico e bicromato di potassa, ossida i componenti della salicina, trasformando lo zucchero in acido formico ed in acido carbonico, la saligenina in idruro di salicile. I corpi ossidanti deboli, come l'acido nitrico a 20° B., producono soltanto l'ultima di queste metamorfosi, cioè trasformano la saligenina in idruro di salicile, lasciando intatto lo zucchero; dimodochè l'idruro di salicile e lo zucchero combinandosi formano la sostanza che ho descritta col nome di elicina. La sinaptasia, gli alcali e gli acidi decompongono tutti l'elicina, trasformandola in zucchero e idruro di salicile, che sono i suoi componenti immediati.

D'altra parte se si fa passare del cloro sull'elicina in contatto coll'acqua, l'idruro di salicile che questa contiene si trasforma in cloruro, ed il cloruro di salicile prodotto si unisce allo zucchero per formare la cloroelicina. Il bromo vi spiega un'azione analoga. La cloroelicina e la bromoelicina appartengono al tipo dell'elicina, e com'essa si decompongono in contatto della sinaptasia, degli acidi, e degli alcali che mettono in libertà lo zucchero ed il cloruro o il bromuro di salicile.

Ciò premesso, i derivati dalla salicina si possono classificare in 4 serie come appresso:

Serie saligenica. — Comprende la saligenina e i derivati dello stesso tipo:

Saligenina	=	$C^{14}H^{8}\,O^{4}$
Clorosaligenina	=	$C^{14}H^{7}\,Ch\,O^{4}$
Biclorosaligenina	=	$C^{14}H^{6}\,Ch^{2}O^{4}$
Perclorosaligenina	=	$C^{14}H^{5}\,Ch^{3}O^{4}$

Serie glucosaligenica. — Comprende le combinazioni dello zucchero d'uva o glucoso, coi corpi delle serie precedenti:

Saligenina = $C^{14}H^{8}O^{4}$
Zucchero = $C^{12}H^{10}O^{10}$

Salicina = $C^{26}H^{18}O^{14}$

Clorosaligenina = $C^{14}H^{7}Ch\,O^{4}$
Zucchero = $C^{12}H^{10}\quad O^{10}$

Clorosalicina = $C^{26}H^{17}Ch\,O^{14}$

Biclorosaligenina = $C^{14}H^{6}Ch^{2}O^{4}$
Zucchero = $C^{12}H^{10}\quad O^{10}$

Biclorosalicina = $C^{26}H^{16}Ch^{2}O^{14}$

Perclorosaligenina = $C^{14}H^{5}Ch^{3}O^{4}$
Zucchero = $C^{12}H^{10}\quad O^{10}$

Perclorosalicina = $C^{26}H^{15}Ch^{3}O^{14}$

Serie salicilica. — Comprende le combinazioni del salicilo coi corpi semplici, e i loro derivati:

Salicile = $C^{14}H^{5}O^{4}$
Idruro di salicile = $C^{14}H^{5}O^{4}+H$
Cloruro di salicile = $C^{14}H^{5}O^{4}+Ch$
Bromuro di salicile = $C^{14}H^{5}O^{4}+Br$
Acido salicilico = $C^{14}H^{5}O^{4}+O$
Saliciluri metallici = $C^{14}H^{5}O^{4}+M$
Nitrosalicido = $C^{14}H^{5}O^{4}+AzO^{4}$
Salicilimido = $C^{42}H^{18}Az^{2}O^{6}$
Clorosamido = $C^{42}H^{15}Ch^{3}Az^{2}O^{6}$
Bromosamido = $C^{42}H^{15}Br^{3}Az^{2}O^{6}$
Salicilamido = $C^{14}H^{5}O^{4}+AzH^{2}$

Serie glucosalicica. — Comprende le combinazioni dello zucchero con alcuni composti della serie precedente:

Idruro di salicile = $C^{14}H^{6}O^{4}$
Zucchero = $C^{12}H^{10}O^{10}$

Elicina = $C^{26}H^{16}O^{14}$

Cloruro di salicile = $C^{14}H^{5}ChO^{4}$
Zucchero = $C^{12}H^{10}O^{10}$

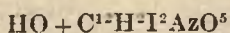
Cloroelicina = $C^{26}H^{15}ChO^{14}$

Bromuro di salicile = $C^{14}H^{5}BrO^{4}$
Zucchero = $C^{12}H^{10}O^{10}$

Bromoelicina = $C^{26}H^{15}BrO^{14}$

6°) Finalmente la salicina sottoposta all'azione simultanea dell'acido nitrico diluito e dell'acido iponitrico, genera un nuovo acido, che ho chiamato acido anilotico ed è isomero coll'acido indigotico. Quell'acido ha per formola $HO + C^{14}H^{4}AzO^{9}$, e deriva dalla reazione dell'acido azotico sull'acido salicilico.

Facendo reagire sull'acido anilotico l'iodio in presenza della potassa, si ottiene un nuovo prodotto, cioè l'acido iodopicrenico, la composizione del quale corrisponde alla formola:

$$HO + C^{12}H^{2}I^{2}AzO^{5}$$

Azione dell'acido nitrico sulla salicina (*).

Dall'estratto precedente del lavoro del Sig. Major sull'acido anilotico chiaramente apparisce che questo chimico non conosceva quanto fu da me pubblicato su tale argomento fin dal 1846. Credo per conseguenza utile di riprodurre letteralmente la parte del mio lavoro che si riferisce alle quistioni che l'A. ha tolto ad esaminare, e che trovasi inserito nel primo volume degli Annali delle Università Toscane, nella sezione delle scienze cosmologiche pagina 134. Leggendolo ognuno potrà convincersi che l'influenza dell'acido iponitrico nella produzione dell'acido anilotico, il metodo di preparazione, e la sua isomeria coll'acido anilico o nitrosalicilico sono stabilite sopra esperienze che non ammettono il menomo dubbio.

Quanto poi alla identità dell'acido anilotico coll'acido nitrosalicilico ammessa dall'A., io non posso dividere la sua opinione, e le ragioni che addussi dieci anni fa e che riproduco nel seguente articolo, mi sembrano anche oggi giorno conservare tutto il loro valore.

« La produzione di quest'ultimo corpo (l'acido anilotico) non dipende tanto dalla concentrazione dell'acido nitrico impiegato, quanto dalla presenza dell'acido iponitrico che si genera per la reazione del primo sugli elementi organici della salicina. Sia che l'acido iponitrico attacchi la salicina con maggiore energia dell'acido nitrico, sia che l'acido anilotico contenga l'azoto a quel grado d'ossidazione che lo costituisce acido iponitrico, è certo che la presenza di quest'ultimo è una condizione indispensabile alla

(*) *Il Nuovo Cimento*, Vol. II (1855).

trasformazione della salicina in acido anilotico. Per la qual cosa volendo preparare questo corpo, è preferibile di adoperare un acido debole, ma saturo di biossido d'azoto e carico per conseguenza di acido iponitrico ».

« Il prodotto che allora si ottiene è più abbondante e più puro di quello che si ha servendosi di un acido più concentrato. In quest'ultimo caso l'acido anilotico va sempre unito ad un po' di acido anilico, dal quale è difficile liberarlo completamente ».

« Per preparare questo acido, s'introducono in una boccia smerigliata una parte di salicina in polvere e 6 a 8 p. di acido nitrico a 20° B. Si chiude ermeticamente la boccia e si pone in un luogo fresco. Per tal modo il biossido d'azoto nascente dalla reazione, invece di svilupparsi, è obbligato a disciogliersi generando dell'acido iponitrico, il quale colora il liquido in verde. Operando al contrario in vasi aperti, la soluzione prende una tinta gialla e non si forma altro che elicina, la quale appena prodotta si precipita, sottraendosi in tal modo all'azione ulteriore del liquido acido. E' veramente curioso il vedere come mettendo acido nitrico allo stesso grado di concentrazione, p. es. a 20° B., e salicina in due bocce separate, l'una delle quali si chiuda con tappo smerigliato, e si lasci invece aperta l'altra, restando eguali tutte le altre condizioni, a capo di certo tempo si trova nella prima l'acido anilotico, nella seconda l'elicina ».

« L'acido anilotico cristallizza in lunghi prismi aghiformi terminanti in punta. Il suo sapore è astringente ed amarissimo, e non ha punto odore. E' pochissimo solubile nell'acqua fredda; l'acqua calda ne scioglie poco più, e raffreddandosi l'abbandona cristallizzato. Nell'acqua bollente in parte si scioglie, ma la porzione non disciolta abbandona l'acqua di cristallizzazione che contiene e diventa anidra, trasformandosi in una polvere cristallina e pesante, che si riunisce in fondo del liquido. E' solubilissimo nell'alcole e nell'etere ».

« La soluzione acquosa dell'acido anilotico non ha colore, arrossa vivamente la tintura di laccamuffa, e diventa gialla in contatto degli alcali. Non è precipitata dai sali di rame, di argento, di mercurio, di barite, di calce, di zinco, di magnesia, di manganese, nè da' sali di piombo allo stato neutro. Il sottoacetato di

piombo vi produce un precipitato giallo. I sali di sesquiossido di ferro la colorano in rosso intenso, senza precipitarla ».

« L'acido solforico concentrato non altera l'acido anilotico a freddo. Col riscaldamento lo discioglie senza scomporlo, e raffreddandosi l'abbandona in piccoli cristalli allo stato anidro ».

« L'acido anilotico cristallizzato contiene 12,8 per cento di acqua che si sviluppa a 100° sotto la pressione atmosferica, ed anche alla temperatura ordinaria nel vuoto. L'acido anidro riscaldato si fonde in un liquido trasparente, che raffreddandosi cristallizza. Colla distillazione in parte si volatizza ed in parte si scompone lasciando un abbondante residuo carbonoso, il quale in ultimo si accende e produce una debole deflagrazione ».

« Combinandosi con le basi forma de' sali, che per la più parte sono solubili e cristallizzano. Allo stato neutro son quasi tutti bianchi, ma per un eccesso di base ingialliscono. Versando un acido nelle soluzioni gialle il colore si dilegua all'istante, e si precipita l'acido anilotico in fiocchi bianchi e voluminosi paragonabili all'albume d'uovo coagulato ».

« Secondo le mie analisi, l'acido disseccato ha per formula $HO + C^{14}H^{4}AzO^{9}$. Difatti:

	Esperienza		*Calcolo*
	I.	II.	
Carbonio	45,75	45,63	45,95
Idrogeno	3,00	2,93	2,73
Azoto	7,69	7,69	7,65
Ossigeno	43,56	43,75	43,67

« L'acido cristallizzato contiene 3 equivalenti d'acqua di cristallizzazione, ed ha per formula $HO + C^{14}H^{4}AzO^{9} + 3Aq$ ».

	Esperienza		*Calcolo*
	I.	II.	
Carbonio	40,00	40,00	40,00
Idrogeno	4,21	3,93	3,86
Azoto	»	»	6,67
Ossigeno	»	»	49,47

« Da quel che sinora ho esposto intorno alle proprietà ed alla composizione dell'acido anilotico, chiaramente si vede che questo corpo ha la più grande somiglianza ed è isomero coll'acido anilico. Ciò non ostante, se si paragonano le reazioni di questi due corpi, si notano tali differenze, che non permettono di confonderli. Indicherò le principali ».

« L'acido anilico preparato coll'indaco è solubilissimo nell'acqua bollente, e cristallizza allorchè il liquido si va raffreddando. In tale stato non contiene acqua eliminabile per l'azione del calore. Colla potassa e coll'ammoniaca forma de' sali cristallizzati di color giallo. Finalmente combinandosi coll'ossido di argento produce un sale solubile ».

« L'acido anilotico, al contrario, trattato coll'acqua bollente, non si discioglie che in piccolissima proporzione; la maggior parte abbandona l'acqua, diventa anidro e si trasforma in una polvere cristallina. Allo stato cristallizzato racchiude tre equivalenti di acqua, che perde col riscaldamento e nel vuoto pneumatico. Colla potassa e coll'ammoniaca produce de' sali perfettamente bianchi, e coll'ossido di argento un sale insolubile ».

« L'isomeria dell'acido anilotico coll'acido anilico è analoga a quella della più gran parte de' composti minerali, e probabilmente procede dalla stessa cagione, cioè dalla differenza di temperatura. L'acido anilico che si prepara coll'indaco si produce difatto alla temperatura dell'ebollizione; l'acido anilotico, al contrario, a quella dell'atmosfera. Si sa d'altronde che le modificazioni isomere dell'acido arsenioso, dell'acido fosforico, di alcuni solfuri di fosforo, dell'ossido, dell'ioduro e del solfuro di mercurio ecc., hanno origine nelle stesse condizioni ».

RICERCHE SULL'ASPARAGINA

(1844-1846)

Osservazioni sull'articolo del Dott. Menici: sull'asparagina e sulla composizione dell'azoto (*).

Già da più tempo divisavo d'intraprendere un esame dei cambiamenti chimici consecutivi cui va soggetta la materia organica contenuta ne' semi durante il germogliamento. Verso quel tempo essendo stato richiesto dal Dott. Menici di analizzare una sostanza cristallizzata, che egli era pervenuto ad estrarre dalle vecce etiolate, giudicai quella un'occasione favorevole per dirigere le mie ricerche sull'influenza esercitata dalla luce sui fenomeni chimici della vegetazione.

Prima di tutto importava verificare se le vecce etiolate contenevano la materia cristallizzata scopertavi dal Menici in quantità tale da poter disimpegnare qualche ufficio importante nell'economia vegetabile. Per la qual cosa in una stanza perfettamente buia, il cui fondo era coperto di terra posi a germogliare 20 libbre di vecce. Le piante che vennero da quelle furono svelte dacchè ebbero raggiunta un'altezza di circa un braccio, ed esaminate in tale stato. Per ora tralascio i particolari dell'operazione, ed i fenomeni che mi venne fatto d'osservare, riserbandomi di parlarne in altra occasione. Dalla quantità di vecce sopraindicate ritrassi fino a 8 once di sostanza cristallizzata bruta, la quale depurata con ripetute cristallizzazioni si ridusse a poco più di 5 once.

I cristalli così ottenuti erano d'un volume e d'una bellezza sorprendente. Per darne un'idea non potrei meglio paragonarli

(*) Il Cimento, Vol. II (1844).

che a quelli del zuchero candito. Avendone fatta l'analisi, ho ottenuto de' risultamenti che si accordano perfettamente colla composizione dedotta dalla formola dell'asparagina $=C^8H^{10}Az^2O^8$. Tutti i caratteri della materia cristallizzata delle vecce concordano con quelli dell'asparagina. Sicchè avendo riguardo alla purezza del prodotto, alla gran quantità che ne contengono le vecce, ed alla facilità con la quale si può cavare da queste allo stato puro, son certo che d'oggi innanzi non si seguirà altro processo per preparare tale sostanza.

Una volta conosciuta la vera natura di questo prodotto e la sua presenza nelle vecce cresciute nell'oscurità, ho fatto delle ricerche analoghe sui semi, e sulle piante cresciute alla luce del giorno. Senza voler per ora tirare alcuna conseguenza dai fatti summentovati, mi limito ad accennare le principali particolarità.

Ora dalle mie esperienze risulta che i semi delle vecce non contengono traccia di asparagina, mentre all'opposto le piante vegetate alla luce ne danno in abbondanza, almeno fino ad un certo periodo del loro sviluppo. Quindi si può conchiudere che la luce non ha influenza veruna sulla produzione di questa sostanza.

Avendo trattato allo stesso modo delle vecce cresciute in campo aperto, le quali portavano fiori e frutti, non mi riuscì di ottenere la più piccola dose di asparagina, quantunque avessi sperimentato sopra una quantità di piante molto grande. Invece vi rinvenni un sale composto di calce e di un acido organico, del quale per ora ignoro la natura (probabilmente acido aspartico?). Il resultato di questa esperienza si accorda coll'osservazione fatta da molto tempo che lo zucchero e l'amido contenuti in alcune piante spariscono egualmente dopo la fioritura.

Ora poichè l'asparagina non è contenuta ne' semi delle vecce, ma si sviluppa col germogliamento, anche senza l'influenza de' raggi solari, vale a dire anche fuori delle condizioni in cui le piante possono assimilare i principii inorganici dell'aria, egli è probabilissimo che l'asparagina sia un prodotto della decomposizione di qualche sostanza azotata contenuta ne' semi.

E' noto che delle metamorfosi analoghe seguono in altri semi all'epoca del germogliamento. Tal'è quella dell'amido in zucchero; quella dell'amigdalina in essenza di mandorle amare, zucchero,

acido formico e acido idrocianico ecc. Onde si raccoglie che quantunque la natura impieghi agenti differentissimi, in fondo è sempre lo stesso genere di azione che mette in moto per conseguire la formazione de' corpi organici necessarii allo sviluppo de' primi organi vegetabili.

Per indagare l'origine dell'asparagina e la natura de' prodotti che contemporaneamente si formano, ho intrapreso delle analisi comparative sui semi, sulle piante cresciute al buio ed alla luce, e sulla pianta già carica di frutti. Per ora ho analizzato soltanto de' semi di vecce, i quali spogliati della buccia esterna contengono dell'amido, dello zucchero, della fibra legnosa, dell'albumina, un po' di caseina ed una sostanza azotata, la quale si assomiglia moltissimo alla caseina, e solo ne differisce perchè non è precipitata dagli acidi. Pare che quest'ultima sia quella che decomponendosi produce l'asparagina; ma sinora non ho dati sufficienti per poterlo affermare.

La formazione dell'asparagina a spese delle materie azotate contenute nel seme, e la grande facilità con cui quest'ultima si trasforma in ammoniaca spiegano sufficientemente perchè nelle sperienze citate dal sig. Menici si ottiene maggior quantità di ammoniaca dalla distillazione delle piante che da quella dei semi. Nel primo caso vi è dell'asparagina che decomponendosi fornisce tutto l'azoto che contiene allo stato d'ammoniaca, mentre nell'altro i corpi azotati contenuti nel seme nel decomporsi non danno tutto il loro azoto sotto la stessa forma; sicchè nel metodo impiegato una gran quantità di azoto deve sfuggire all'osservazione. L'ammoniaca ottenuta nelle esperienze del sig. Menici non può per conseguenza dare un'idea della quantità di azoto che contengono le sostanze sottomesse alla distillazione. Una tal quistione non può esser decisa che facendo l'analisi elementare delle vecce prima e dopo il germogliamento.

Studi sulla costituzione chimica dell'asparagina e dell'acido aspartico (*).

L'asparagina scoperta da Vauquelin e Robiquet nel 1815 ne' germogli degli sparaci, è stata dipoi trovata da altri nella radice d'altea, nella regolizia, nella consolida maggiore, nelle patate, nella barbabietola ed ultimamente nelle vecce cresciute nell'oscurità.

Per convincermi dell'identità del principio cristallizzato delle vecce coll'asparagina, posi venti libbre di semi a germogliare in una stanza oscura, il cui pavimento era coperto con una mescolanza di sabbia e terra vegetale. Cresciute le piante sino all'altezza di un braccio circa, le recisi, ne feci premere il sugo, e lo posi ad evaporare in una caldaia di rame. Non appena il liquido cominciò a bollire, si formò un'abbondante coagulo di albumina. Filtrata la soluzione, l'evaporai a consistenza quasi siropposa, ed in tale stato l'abbandonai a se stessa. Dopo ventiquattr'ore di riposo vi si vedeva abbondantemente cristallizzata una sostanza, che aveva l'aspetto, ed i caratteri dell'asparagina impura. Per depurare il nuovo prodotto, lavai i cristalli con un poco d'acqua fredda, li disciolsi nell'acqua bollente, e feci nuovamente cristallizzare la soluzione. I cristalli ottenuti erano più bianchi, e più voluminosi dei primi, ma non ancora puri abbastanza per tentarne l'analisi; perciò li sottoposi ad una terza cristallizzazione dopo di averli trattati con carbone animale. I cristalli così ottenuti erano di un

(*) Il Cimento, Vol. IV (1846).

volume e di una bellezza sorprendente, talchè non potrei darne un'idea più giusta che assomigliandoli a quelli dello zucchero candito. Solo guardandoli in massa presentavano una leggerissima sfumatura azzurra, o piuttosto glauca, la quale mi richiamò alla mente un'osservazione analoga fatta da Bacon. Più tardi mi avvidi che tal colore, del tutto accidentale, proveniva da una traccia di rame della caldaia in cui avevo concentrato il liquido estratto dalle vecce; giacchè, come appresso dimostrerò, l'asparagina ha una fortissima tendenza a combinarsi coll'ossido di rame, formando un composto di colore azzurro. Quando un tal caso si presentasse, basterebbe disciogliere l'asparagina nell'acqua bollente, far passare nella soluzione un poco d'idrogeno solforato, e poscia filtrarla per separarne il solfuro di rame precipitato. Col raffreddamento del liquido si formano de' cristalli di asparagina voluminosi, trasparenti, e privi affatto di colore.

Dalla quantità di semi sopraindicata ottenni cinque once di asparagina purissima, onde si vede che la veccia conviene più di qualunque altra pianta alla preparazione di questa sostanza. Avendone fatta un'analisi elementare, ottenni i risultati infrascritti:

0g,433 di asparagina diedero 0,2675 di acqua, e 0,505 di acido carbonico.

0,2525 di asparagina produssero 40,5 centimetri cubici di gas azoto saturo di umidità a 16° e 0^m,7615.

D'onde si cava per cento parti:

	Esperienza	*Calcolo*
Carbonio	31,80	32,00
Idrogeno	6,85	6,67
Azoto	18,84	18,67
Ossigeno	42,51	42,66
	100,00	100,00

La produzione dell'asparagina in condizioni diverse dalle naturali, mi aveva fatto sospettare che quel principio si generasse per l'assenza della luce. Quindi mi prese vaghezza di conoscere se nella vegetazione delle piante etiolate potessero stabilirsi delle

reazioni chimiche diverse da quelle che si operano negli organi delle piante verdi e sane. Nella speranza di rischiarare una questione di tanta importanza per la fisiologia vegetale posi altri semi di veccia a germogliare in un pezzo di terra bene illuminato dal sole. Le piante verdi che vennero da quei semi furono trattate come le precedenti; ma contro ogni aspettativa ottenni dell'asparagina anche in questo caso, ed in quantità sensibilmente eguale a quella che avevo ritratta dalle piante etiolate. Questa semplice esperienza mi fe' certo che l'asparagina si forma durante la vegetazione delle veccie tanto alla luce, quanto al buio, e che perciò l'assenza dei raggi solari non è una condizione necessaria alla produzione di tale sostanza.

Ciò premesso, restava ancora a sapersi se l'asparagina preesiste nei semi, e se le vecce ne contengano in tutti i periodi del loro sviluppo. A tal fine trattai una certa quantità di semi col solito metodo; ma non mi riuscì di estrarne traccia di asparagina. La stessa esperienza ripetei sulle vecce quando già cominciavano a fiorire, e dopo la loro fioritura, quando già portavano baccelli: nel primo caso pervenni ad estrarre una traccia inapprezzabile di asparagina; ma nel secondo ottenni risultati del tutto negativi.

Da questa prima serie d'esperienze si può adunque conchiudere che i semi di veccia non contengono asparagina; che germogliando, sia alla luce solare, sia nell'oscurità, questo principio si forma in grande abbondanza, e poi nuovamente sparisce quando la pianta, già divenuta adulta, comincia a fiorire ed a portar frutti.

Avendo più volte preparato dell'asparagina col sugo delle vecce, e talora in quantità tale da ottenere in una sola operazione più di una libbra di prodotto puro, osservai sempre che il sugo recente mostrava reazioni acide, le quali diventavano più decise a misura che veniva concentrato. Più volte cercai, ma indarno, la cagione di tale acidità; almeno non sono riescito ad isolare sostanze di natura acida, cui potessi fondatamente attribuire le reazioni del liquido. Io non avrei mai sospettato che tale acidità fosse dovuta alla stessa asparagina. Difatto Vauquelin e Robiquet, Caventou, Bacon, Wittstock, Henry e Plisson, Boutron e

Pelouze, Liebig, Marchand, Rossignon che successivamente hanno fatto l'esame di questa sostanza, l'hanno qualificata alcuni come un alcaloide, altri come un corpo indifferente, nessuno come un acido. Nonostante l'autorità dei Chimici summentovati, credo potere asserire che l'asparagina è un acido, ed abbastanza energico per arrossare sensibilmente la carta di laccamuffa, e per iscacciare l'acido acetico dalla sua combinazione con l'ossido di rame. Parendomi cosa strana che un'osservazione così semplice avesse potuto sfuggire ai Chimici che si sono occupati dell'esame di questa sostanza, ne volli acquistare piena certezza escludendo tutte le circostanze che avessero potuto indurmi in errore, ma ottenni sempre gli stessi resultati.

Ho già fatto osservare che l'asparagina entra facilmente in combinazione coll'ossido di rame: e difatto se si riscaldano questi due corpi in presenza di una certa quantità di acqua, si forma un liquido azzurro, che raffreddandosi lascia depositare una polvere cristallina dello stesso colore. Tale composto si ottiene con maggiore facilità, ed in abbondanza, versando una soluzione calda e satura di asparagina in una egualmente calda e concentrata di acetato di rame. Se dopo pochi istanti di contatto nessuna reazione si manifesta, bisogna riscaldare la mescolanza: il liquido allora s'intorbida immediatamente e dà luogo ad un precipitato di bel colore azzurro oltremarino, il quale continua a depositarsi per tutta la durata del raffreddamento.

Tale composto è quasi del tutto insolubile nell'acqua fredda, un poco solubile nell'acqua calda, solubilissimo negli acidi e nell'ammoniaca. Mantenuto per molto tempo alla temperatura di 120° in una corrente d'aria secca non perde acqua. Riscaldato più fortemente si decompone sviluppando torrenti di gas ammoniaco. La sua analisi elementare conduce alla formula $CuO + C^8H^7Az^2O^5$. Il che dimostra che l'asparagina disseccata a 100° $= C^8H^8Az^2O^6$, e tenuta come anidra, contiene ancora un equivalente d'acqua eliminabile per mezzo dell'ossido di rame.

L'analisi di tale composto ha dato i seguenti risultati:

I. 0g,4025 asparaginato di rame produssero 0,160 acqua e 0,4325 acido carbonico.

II. 0,3225 idem. 0,131 acqua e 0,348 acido carbonico.

III. 0,302 idem. 0,1185 acqua e 0,325 acido carbonico;

0,202 idem. diedero 29 centimetri cubici di azoto umido alla temperatura di 10° e sotto la pressione di $0^m,760$.

I. 1,199 idem. bruciati in una capsulina all'aria libera, lasciarono 0,2925 ossido di rame per residuo.

II. 0,5805 idem. trattati allo stesso modo, produssero 0,1415 di ossido.

I quali ridotti in centesimi danno:

	Esperienza			*Calcolo*
	I.	II.	III.	
Carbonio . . .	29,30	29,43	29,35	29,50
Idrogeno . . .	4,41	4,51	4,36	3,30
Azoto	17,25	17,25	17,25	17,21
Ossigeno . . .	24,64	24,43	24,65	24,58
Ossido di rame .	24,40	24,38	24,39 (1)	24,41

Per conoscere se nel combinarsi coll'ossido di rame l'asparagina avesse mutato natura, decomposi una certa quantità di asparaginato di rame per mezzo dell'idrogeno solforato. Il liquido separato dal solfuro di rame aveva reazioni acide decise, e concentrato coll'evaporazione a bagno maria, lasciò cristallizzare dell'asparagina in bellissimi cristallini bianchi e risplendenti. Sebbene i loro caratteri fossero così decisi da non lasciarmi dubbio sulla loro natura, pure per escludere ogni incertezza ne feci una analisi elementare, la quale mi diede i seguenti risultati:

0g,294 sostanza sottoposta alla combustione produsse 0,180 acqua e 0,346 acido carbonico.

0,2435 idem. fornì 38 centim. cub. di gas azoto saturo di umidità, misurato a 10° e $0^m,761$; o sia per cento parti:

Carbonio	32,09
Idrogeno	6,79
Azoto	18,80
Ossigeno	42,32

(1) Media delle due determinazioni.

che è la composizione dell'asparagina cristallizzata. Dunque la asparagina combinandosi coll'ossido di rame produce un composto salino dal quale per mezzo dell'idrogeno solforato si può riottenere l'asparagina dotata dei caratteri e della composizione abituale. Se si ammette che il rame è contenuto nell'asparaginato allo stato d'ossido, risulta che l'asparagina libera racchiude un equivalente d'idrogeno ed un equivalente d'ossigeno di più che la stessa sostanza allo stato di combinazione. Difatto dove la prima ha per formula $C^8H^8Az^2O^6$, la seconda contiene $C^8H^7Az^2O^5$. La formula dell'asparagina prosciugata a 100° è per conseguenza $HO+C^8H^7Az^2O^5$.

Metamorfosi dell'asparagina.

Azione de' fermenti. — Stabilita in tal modo la formula razionale dell'asparagina, passo a rendere conto delle diverse esperienze alle quali ho sottoposto questa sostanza, affin di determinare le metamorfosi che ella subisce ed i prodotti che da quelle hanno origine.

Una soluzione d'asparagina, abbandonata a sè stessa, non soffre veruna alterazione, se la sostanza adoperata è pura; ma se al contrario i cristalli sono ancora colorati, non tarda a stabilirsi una specie di fermentazione, la quale si manifesta coi seguenti fenomeni. Il liquido perde le reazioni acide che prima aveva, e diviene debolmente alcalino. In tale stato esala un odore molto ributtante di pus marcio, e si ricopre alla superficie d'una pellicola bianca di aspetto mucillagginoso, la quale sottoposta all'osservazione microscopica si mostra formata da miriadi d'infusorii. A capo di certo tempo tutta l'asparagina resta distrutta, ed in sua vece si trova del succinato d'ammoniaca, o almeno un composto, che trattato cogli acidi si risolve in ammoniaca ed in acido succinico. E difatto se si versa un eccesso di acido idroclorico nel liquido fermentato, e si evapora la soluzione mista a bagno maria, resta una massa salina, la quale trattata coll'etere si divide in due sostanze, delle quali una si discioglie, mentre l'altra rimane indisciolta. Quest'ultima non è altra cosa che sale ammoniaco. La soluzione

eterea debitamente evaporata, lascia un corpo di sapore acido e colorato in bruno. Quest'ultimo ridisciolto nell'acqua, saturato coll'ammoniaca, e decomposto per mezzo dell'acetato di piombo, dà un precipitato cristallino, dal quale per mezzo dell'idrogeno solforato si estrae una sostanza perfettamente bianca e cristallizzata, in cui mi fu facile ravvisare tutti i caratteri dell'acido succinico.

Sottoposta all'analisi elementare mi ha dato i seguenti risultati:

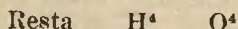
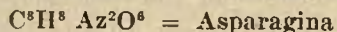
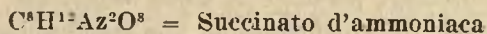
I. 0g,382 sostanza produsse 0,182 acqua e 0,564 acido carbonico.

II. 0,189 sostanza 0,088 acqua e 0,280 acido carbonico.

	Esperienza		*Calcolo*
	I.	II.	
Carbonio	40,27	40,40	40,68
Idrogeno	5,28	5,16	5,08
Ossigeno	54,45	54,44	54,24

Dunque l'asparagina impura disciolta nell'acqua ed abbandonata a sè stessa per qualche tempo, si converte tutta intera in succinato di ammoniaca. Per intendere come può aver luogo tale metamarfosi, basta paragonare le formule delle due sostanze.

$C^8H^{12}Az^2O^8$ = Succinato d'ammoniaca
$C^8H^8\ Az^2O^6$ = Asparagina

Resta H^4 O^4

Onde si vede chiaramente che per trasformarsi in succinato d'ammoniaca l'asparagina si assimila due equivalenti d'acqua e due equivalenti d'idrogeno sotto l'influenza riduttrice della putrefazione che si stabilisce nel liquido. Tale metamorfosi offre una particolarità importante, e forse non per anche osservata nelle altre metamorfosi organiche: il succinato d'ammoniaca risultante dalla riduzione dell'asparagina non ripassa più allo stato di asparagina sotto l'influenza de' corpi ossidanti, per modo che l'acido

nitrico concentratissimo e l'acido cromico stesso non vi spiegano azione di sorte alcuna.

Quanto all'origine delle sostanze azotate che con la loro putrefazione eccitano la metamorfosi dell'asparagina in succinato d'ammoniaca, persuaso che provenissero dalle vecce stesse, per acquistarne piena certezza, feci le seguenti esperienze. Ad una soluzione discretamente concentrata d'asparagina purissima mescolai una certa quantità di sugo estratto dalle vecce cresciute nell'oscurità, ed abbandonai la mescolanza alla temperatura dell'ambiente. Dopo un paio di giorni si cominciarono a manifestare gli stessi fenomeni che avevo osservati coll'asparagina impura, ed esaminando il liquido a capo di due settimane circa, ne ricavai sufficiente quantità di acido succinico cristallizzato e perfettamente bianco.

Azione degli acidi e degli alcali. — Tutti i Chimici che si sono occupati dell'esame di questa sostanza hanno osservato la gran tendenza che ha a decomporsi sotto l'influenza degli acidi e degli alcali, trasformandosi in ammoniaca ed in acido aspartico. Liebig afferma [1], non so se dietro osservazioni proprie o altrui, che l'acido aspartico stesso fatto bollire con acido idroclorico concentrato, o fuso colla potassa caustica si risolve in ammoniaca ed in un nuovo acido solubilissimo nell'acqua, e non ancora esaminato. Per indagare la natura del nuovo acido accennato da Liebig, rifeci con tutta l'accuratezza possibile le stesse esperienze, ma i risultati che ne ottenni, mi condussero ad una conclusione totalmente diversa da quella del Chimico di Giessen. Difatto l'acido idroclorico, e l'acido solforico non alterano sensibilmente l'acido aspartico, e l'acido nitrico stesso non vi ha azione, purchè scevro di acido nitroso. L'asparagina al contrario è decomposta da vari acidi al calore dell'ebollizione in ammoniaca che si combina coll'acido adoperato, ed in acido aspartico che resta allo stato libero. Le sperienze che passo a descrivere lo provano in modo decisivo.

Dopo di aver fatto bollire dell'asparagina cristallizzata e pura con acido idroclorico concentrato per circa un'ora, ottenni una soluzione, che raffreddandosi non produsse traccia di cristalli.

---

[1] Traité de Chimie organique. Paris 1842 T. II, p. 547.

Allora evaporato il liquido a bagno maria fino a consistenza sciropposa, ed abbandonato il residuo sotto una campana, produsse raffreddandosi delle laminette cristalline, le quali erano solubilissime nell'acqua, ed esposte all'aria si disciogliévano nel liquido acido attirando l'umidità atmosferica. A tal carattere credei sulle prime ravvisare l'acido indicato da Liebig; ma non tardai ad uscire d'inganno, dapoichè avendo versato dell'acqua sul prodotto della reazione, e neutralizzato l'acido idroclorico sovrabbondante con qualche pezzo di marmo, vidi che ad un certo periodo si formava un abbondante deposito di acido aspartico. Mi fu facile d'altronde verificare nel liquido la presenza del cloruro di ammonio.

Trattando allo stesso modo l'acido aspartico, ottenni come nel caso precedente un liquido, il quale evaporato a consistenza di sciroppo produceva delle lamelle solubilissime e deliquescenti; e neutralizzandolo incompletamente, sia con marmo, sia con ammoniaca, si depositava egualmente dell'acido aspartico cristallizzato; ma esaminando la soluzione non vi trovai cloruro d'ammonio. Da tutto ciò si raccoglie adunque che l'acido idroclorico concentrato decompone l'asparagina col favore del riscaldamento trasformandola in ammoniaca che si combina coll'acido idroclorico per formare cloruro d'ammonio, ed in acido aspartico che non è più alterato dall'azione ulteriore dell'acido. D'altra parte l'acido aspartico essendo solubilissimo nell'acido idroclorico, non cristallizza che con somma difficoltà, ond'è che il miscuglio presenta l'aspetto di un acido solubilissimo e però diverso dall'aspartico che è appena solubile nell'acqua alla temperatura comune.

D'altronde l'acido aspartico ritiene l'acido idroclorico così tenacemente che anche dopo di avere evaporato il liquido a secco, e tenuto il residuo per più ore alla temperatura dell'acqua bollente, questo residuo ritien sempre dell'acido idroclorico, si presenta con l'aspetto di un acido deliquescente ed incristallizzabile, e disciolto nell'acqua produce una soluzione che viene abbondantemente precipitata dal nitrato di argento. Dalle quali cose chiaramente risulta che la sostanza acida e deliquescente in cui, secondo Liebig, si trasforma l'asparagina quando viene trattata con acido idroclorico non è altro che una soluzione concentrata di acido aspartico nell'acido idroclorico adoperato.

Ripetendo le stesse esperienze coll'acido nitrico di forza media, ottenni gli stessi risultati che coll'acido idroclorico. L'asparagina produsse acido aspartico e nitrato di ammoniaca; l'acido aspartico stesso diede luogo ad una soluzione simile in tutto a quella che dà quando trattasi con acido idroclorico. In tale reazione se l'acido nitrico è puro, non si sviluppa traccia di vapori nitrosi, nè di altro gas, ma se invece si adopera acido nitrico contenente acido nitroso, ovvero acido idroclorico che reagendo sull'acido nitrico genera acido nitroso, in tal caso si stabilisce un'altra reazione, che descriverò tra poco.

Neutralizzando con precauzione il prodotto del trattamento dell'asparagina coll'acido nitrico, ottenni un'abbondantissima quantità di acido aspartico. L'analisi elementare di questa sostanza conduce alla nota formula $C^8H^7AzO^8$ di già stabilita da altri Chimici.

Difatto:

0g,4925 sostanza diede alla combustione 0,243 acqua e 0,650 acido carbonico.

0g,322 idem. 29,25 centim. cub. azoto saturo di umidità a 8°,5 e 0m746.

o sia per 100 parti:

	Esperienza	*Calcolo*
	I.	II.
Carbonio	35,99	36,09
Idrogeno	5,47	5,26
Azoto	10,78	10,53
Ossigeno	47,76	48,12

Assicuratomi per tal modo che trattando l'asparagina con acido nitrico, non si ottiene altro prodotto, tranne l'acido aspartico ed il nitrato di ammoniaca, pensai che per ricavare la totalità dell'acido aspartico formato sarebbe stato conveniente neutralizzare il liquido acido coll'ammoniaca, precipitare col nitrato di piombo, e decomporre l'aspartato di piombo coll'idrogeno solforato. Così feci di fatto; ma nel versare il nitrato di piombo nella soluzione proveniente dall'asparagina decomposta, osservai non

senza meraviglia che il precipitato ottenuto sulle prime si ridi-scioglieva nella soluzione, sopratutto col favore di un leggero riscaldamento, e dopo qualche istante di riposo si depositava in abbondanza un sale di piombo in aghi cristallini.

Il nuovo prodotto cristallizzato in prismi aghiformi, bianchi e risplendenti presentava l'aspetto del formiato di piombo. Era pochissimo solubile nell'acqua fredda e si decomponeva nell'acqua bollente. Decomposto con acido solforico concentrato, sviluppava vapori di acido nitrico; e riscaldato bruciava producendo una leggiera deflagrazione. Riscaldato a 150° in una corrente d'aria secca, non provò nessuna diminuzione di peso. Sottoposto all'analisi diede i seguenti risultati:

Per l'idrogeno ed il carbonio:

I. 0g,8125 di sostanza produssero 0,120 acqua e 0,3555 acido carbonico.

II. 1g,0635 idem. 0,156 acqua e 0,468 acido carbonico.

Per l'azoto:

I. 0,7465 di sostanza diedero 47 centimetri cubici di gas azoto umido a 11° e 0^m,7433.

II. 0,555 idem. 33,5 centimetri cubici di gas azoto saturo di umidità a 6° e 0^m,7416.

Per l'ossido di piombo:

I. 1,1595 di sostanza riscaldati in un crogiuolo di platino coll'acido solforico, lasciarono 0,8745 di solfato di piombo.

II. 0,662 idem. trattati allo stesso modo, diedero 0,499 di solfato di piombo.

Dai quali dati risulta che 100 parti di sale contengono:

	I.	II.
Carbonio	11,96	12,00
Idrogeno	1,63	1,62
Azoto	7,36	7,21
Ossigeno	23,57	23,72
Ossido di piombo	55,48	55,45

Questa composizione conduce evidentemente alla formula empirica $2PbO + C^8H^6Az^2O^{12}$, la quale darebbe:

Carbonio	11,97
Idrogeno	1,49
Azoto	6,98
Ossigeno	23,94
Ossido di piombo. . .	55,62

Donde si deduce la formula razionale seguente $(PbO,HO + + C^8H^5AzO^6) + PbO,AzO^5$ che indica un doppio sale composto di nitrato acido ed aspartato di piombo.

Debbo peraltro avvertire che avendo in seguito tentato più volte di preparare lo stesso composto col metodo pocanzi descritto, non sempre sono riuscito ad ottenerlo. L'azione decomponente che l'acqua spiega su questo sale pare indicare che la sua formazione debba essere subordinata al grado di concentrazione del liquido in cui si produce, e probabilmente ancora alla proporzione relativa de' sali che si adoperano per ottenerlo.

Ho già fatto notare che l'acido nitrico contenente acido nitroso spiega un'azione diversa da quella dell'acido puro. Nel primo caso difatto si osserva un abbondante sviluppo di una sostanza gassosa, la quale trovai essere puro azoto, senza mescolanza di acido carbonico o di altro gas. Tale sviluppo risulta evidentemente dalla reazione dell'acido nitroso sull'ammoniaca nascente dalla decomposizione dell'asparagina che si converte in acido aspartico. Ma come lo stesso acido aspartico sottomesso a tale trattamento si decompone sviluppando una sostanza gassosa formata come nel caso precedente di puro azoto, questa circostanza mi fece sospettare che l'asparagina e l'acido aspartico fossero due sostanze della stessa natura, o per dir meglio formate da un principio comune ad entrambe, e copulato a diverse quantità di ammoniaca. L'esperienza, come si vedrà, confermò pienamente i miei sospetti.

Per esaminare tutti i prodotti della reazione precedente, disciolsi 17,5 grammi di asparagina in 70 grammi di acido nitrico puro a 25° B. e feci passare nella soluzione una corrente di biossido d'azoto: la reazione cominciò immediatamente a stabilirsi, divenne vivissima dopo alcuni istanti e la temperatura s'inalzò di parecchi gradi. Il trattamento fu continuato finchè cessò ogni indizio di reazione e con essa ogni sviluppo gassoso: il liquido allora

si mostrava fortemente colorato in verde dall'acido nitroso che conteneva. Per saturare l'acido nitrico libero, vi posi a contatto qualche frammento di marmo, e cessata che fu l'effervescenza prodotta dalla decomposizione di quest'ultimo, la soluzione era ancora leggermente acida: in tale stato fu decomposta con una soluzione di acetato di piombo in eccesso. Il precipitato bianco prodotto lasciato per qualche tempo in seno del liquido, divenne denso, diminuì singolarmente di volume e produsse dei cristalli d'aspetto perlaceo. Trattando questi cristalli con acqua bollente, una piccola porzione se ne disciolse nel liquido e cristallizzò col raffreddamento dello stesso; ma la più gran parte rimase indisciolta ed incompletamente fusa, sicchè si ridusse in una specie di sostanza viscosa di color giallognolo.

A tali caratteri riconobbi che il sale di piombo precipitato non era altra cosa che malato di piombo, e difatto avendolo trattato con idrogeno solforato, separato il solfuro di piombo, ottenni un liquido acido, il quale evaporato a bagno maria lasciò un residuo che presentava tutte le reazioni dell'acido malico. Per maggior sicurezza feci l'analisi del sale di piombo, ed ottenni i seguenti numeri, i quali conducono alla nota formula del malato di piombo $= 2PbO + C^8H^4O^8 + 6Aq$.

I. 1g,355 sostanza, 0,2975 acqua, 0,598 acido carbonico.

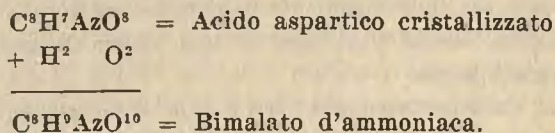
II. 0,8465 sostanza, 0,192 acqua, 0,378 acido carbonico.

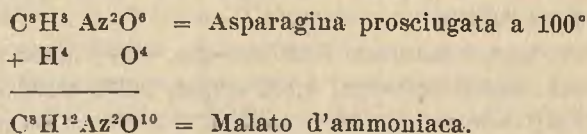
D'altronde bruciando il sale all'aria libera in una capsulina di porcellana, 0,7035 di sostanza lasciarono un residuo di 0,380 contenente 0,240 di piombo metallico ed il rimanente allo stato di ossido. D'onde risulta che 100 parti di sale racchiudono:

	Esperienza		*Calcolo*
	I.	II.	
Carbonio	12,21	12,18	12,21
Idrogeno	2,47	2,52	2,54
Ossigeno	28,66	28,64	28,51
Ossido di piombo .	56,66	56,66	56,74

Tutto quel che precede autorizza adunque a concludere che mentre l'acido idroclorico concentrato e l'acido nitrico stesso, ri-

scaldati coll'asparagina si limitano a convertirla in acido aspartico che resta inalterato, d'altra parte l'asparagina e lo stesso acido aspartico si decompongono con una facilità sorprendente sotto l'influenza dell'acido nitroso, producendo gas azoto ed acido malico. Ora se si paragona la formula dell'acido malico con quella dell'acido aspartico, si vede che aggiungendo a quest'ultimo gli elementi di due equivalenti di acqua si ha esattamente la composizione del bimalato d'ammoniaca $AzH^4O,HO + C^8H^4O^8$ ossia $C^8H^9AzO^{10}$, difatto

$$\begin{array}{ll} C^8H^7AzO^8 & = \text{Acido aspartico cristallizzato} \\ + H^2 \quad O^2 & \\ \hline C^8H^9AzO^{10} & = \text{Bimalato d'ammoniaca.} \end{array}$$

D'altronde aggiungendo H^4O^4 agli elementi dell'asparagina si ha la formula del malato neutro d'ammoniaca $2AzH^4O + C^8H^4O^8 =$ $= C^8H^{12}Az^2O^{10}$, difatto

$$\begin{array}{ll} C^8H^8\,Az^2O^6 & = \text{Asparagina prosciugata a } 100^\circ \\ + H^4 \quad O^4 & \\ \hline C^8H^{12}Az^2O^{10} & = \text{Malato d'ammoniaca.} \end{array}$$

L'acido aspartico e l'asparagina si possono adunque riguardare come acido malico copulato con uno o con due equivalenti d'ammoniaca, cioè come due amidi dell'acido malico. L'azione dell'acido nitroso su questi corpi è il risultato della nota reazione che si stabilisce fra l'acido nitroso e l'ammoniaca allo stato nascente, reazione da cui hanno origine acqua, e gas azoto che si sviluppa. Fra l'acido malico, l'acido aspartico e l'asparagina è per conseguenza la stessa relazione che fra l'acido ossalico, l'acido ossamico e l'ossamide, come si deduce già chiaramente ancora dal confronto delle formule di questi corpi

$C^4AzH^5O^8$ = Bim. d'ammon.
— H^2O^2

$C^4AzH^3O^6$ = Acido ossam.

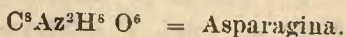
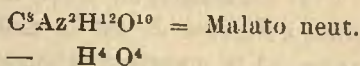
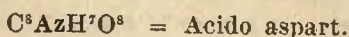
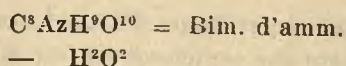
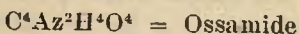
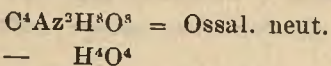
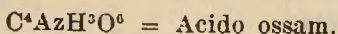
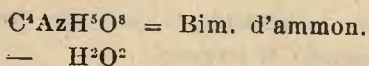
$C^8AzH^9O^{10}$ = Bim. d'amm.
— H^2O^2

$C^8AzH^7O^8$ = Acido aspart.

$C^4Az^2H^8O^8$ = Ossal. neut.
— H^4O^4

$C^4Az^2H^4O^4$ = Ossamide

$C^8Az^2H^{12}O^{10}$ = Malato neut.
— H^4O^4

$C^8Az^2H^8O^6$ = Asparagina.

Per assicurarmi se l'acido nitroso produce una reazione analoga agendo sopra altri composti della stessa natura, trattai col metodo dianzi indicato l'ossamide, la succinamide, la butiramide, ed ottenni con tutti questi corpi sviluppo di gas azoto ed acido ossalico, succinico, butirico. Si sa che l'urea nelle stesse condizioni si risolve in gas azoto ed in gas acido carbonico. Pare adunque che questo modo di decomposizione osservato nell'asparagina sia comune a tutti i composti appartenenti alla famiglia degli amidi; ed è sperabile che sottoponendo alla stessa reazione altre sostanze azotate, si possano ottenere dei risultati importanti.

Un fatto degno di esser notato è la singolare facilità con cui gli amidi si decompongono per l'azione dell'acido nitroso. Molti di essi difatto per trasformarsi in sali ammoniacali sotto l'influenza degli alcali e degli acidi, hanno bisogno di venir riscaldati per molto tempo, e ad una temperatura piuttosto elevata; intanto trattati coll'acido nitroso sviluppano gas azoto e riproducono l'acido che trovavasi copulato coll'ammoniaca, anche all'ordinaria temperatura. L'acido aspartico p. e. che in contatto dell'acido nitroso si scinde in gas azoto ed in acido malico colla massima facilità, fuso colla potassa caustica non si decompone che incompletamente e con molta difficoltà, o almeno la sua trasformazione in acido malico ed in ammoniaca non ha luogo che ad una temperatura superiore a quella in cui l'acido malico stesso si decompone, trasformandosi in acido acetico ed in acido ossalico. Difatto avendo trattato una certa quantità di acido aspartico con un eccesso di potassa, non sono riescito con tal mezzo a convertirlo in acido malico. Arrestando il trattamento quando non era ancora

cessato lo sviluppo d'ammoniaca, ed esaminando il prodotto, ho trovato che conteneva acetato ed ossalato di potassa.

Dall'insieme dei fatti di cui ho reso conto in questa memoria si possono cavare le seguenti conclusioni:

1° - L'asparagina scoperta da Robiquet e Vauquelin negli sparaci, e trovata di poi in molte altre piante, esiste ancora nelle vecce, ed in maggiore abbondanza.

2° - Risulta poi dalle mie sperienze che questo corpo manca affatto nei semi, si sviluppa col germogliamento e col crescere della pianta, sia nell'oscurità sia alla luce del giorno; e poi finalmente sparisce quando ha luogo la fioritura.

3° - L'asparagina tenuta sinoggi come sostanza neutra, ha reazioni acide e scaccia l'acido acetico dalla sua combinazione coll'ossido di rame. Il composto di ossido di rame ed asparagina ha per formula $CuO + C^8H^7Az^2O^5$, e mostra che l'asparagina prosciugata a 100°, cioè quando non perde più acqua col riscaldamento, ne contiene ancora un equivalente eliminabile per mezzo di una base.

4° - L'asparagina in presenza dell'acqua e del sugo delle vecce subisce una specie di fermentazione in virtù della quale si converte in succinato di ammoniaca, appropriandosi quattro equivalenti d'idrogeno e due di ossigeno.

5° - L'asparagina fatta bollire con acido idroclorico concentrato o con acido nitrico scevro di acido nitroso, si risolve in ammoniaca che si combina coll'acido adoperato, ed in acido aspartico. Fusa colla potassa, sviluppa ammoniaca poi gas idrogeno, e si risolve in acido acetico ed in acido ossalico.

6° - Finalmente l'asparagina e l'acido aspartico trattati coll'acido nitroso, si trasformano, come fanno gli amidi, in acqua e gas azoto, e resta nel liquido dell'acido malico. Il che conduce a considerare questi due corpi come due amidi dell'acido malico corrispondenti all'ossamide ed all'acido ossamico, che sono gli amidi dell'acido ossalico.

RICERCHE SULLA POPULINA
(1855)

Sulla populina (*).

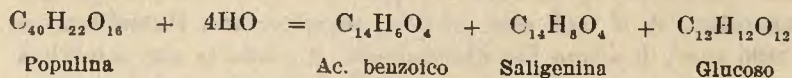
La populina estratta dalle foglie e dalla corteccia del *Populus Tremula* che cristallizza da una soluzione acquosa o alcoolica si presenta in masse bianche e leggere che hanno l'aspetto dell'amido o della magnesia. Nell'acqua fredda è così poco solubile che alla temperatura di 9° una sola parte di populina non richiede meno di 1896 parti di acqua per disciogliersi. A caldo la sua solubilità è molto maggiore, tanto che se si lascia raffreddare una soluzione satura e calda di populina, col raffreddamento essa si rapprende in una sola massa solida e bianca. Nell'alcool si discioglie assai meglio che nell'acqua ed è appena solubile nell'etere.

Riscaldando la populina a temperature gradatamente crescenti essa comincia a perdere l'acqua di cristallizzazione la quale viene completamente eliminata prima che la temperatura abbia raggiunto i 100°. A 180° fonde in un liquido perfettamente incolore e trasparente, e a temperatura superiore si decompone lasciando sviluppare vapori di odore irritante i quali si condensano in aghetti cristallini, che sembrano non essere altra cosa che acido benzoico. Braconnot aveva già notato che sottoponendo la populina alla distillazione secca essa dà vapori infiammabili che si condensano in un liquido oleoso nel quale si formano, col raffreddamento, cristalli di acido benzoico. L'acido solforico concentrato colora la populina in rosso amaranto. L'acido nitrico della densità di 1,30, la trasforma in un nuovo prodotto che sarà descritto

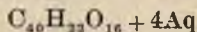
(*) Annales de Chimie et de Physique III serie, Vol. XLIV (1855).

più oltre col nome di *Benzoelicina*. Quando la si fa bollire con acido nitrico commerciale essa è fortemente attaccata; concentrato convenientemente il liquido lascia depositare cristalli giallastri che sono probabilmente formati da un miscuglio di acido nitrobenzoico e di acido picrico; l'acqua madre contiene dell'acido ossalico.

Riscaldata con un miscuglio di acido solforico e di bicromato di potassa, la populina lascia sviluppare vapori di idruro di salicile. L'acido cloridrico debole e bollente scompone la populina in: 1° una resina fusibile nell'acqua bollente e avente tutti i caratteri della saliretina; 2° in acido benzoico; 3° in glucosio.

Da ciò è probabile che la populina sia una sostanza complessa formata da tre gruppi, l'acido benzoico, il glucosio, e la saligenina, questa ultima trasformandosi in saliretina per azione dell'acido cloridrico. Tale notevole sdoppiamento è rappresentato dalla seguente equazione:

$$\underset{\text{Populina}}{C_{40}H_{22}O_{16}} + 4HO = \underset{\text{Ac. benzoico}}{C_{14}H_6O_4} + \underset{\text{Saligenina}}{C_{14}H_8O_4} + \underset{\text{Glucoso}}{C_{12}H_{12}O_{12}}$$

La populina cristallizzata contiene 4 equivalenti di acqua di cristallizzazione. La sua composizione è rappresentata dalla formula:

$$C_{40}H_{22}O_{16} + 4Aq$$

Dei tre gruppi molecolari che essa contiene, due, la saligenina e il glucosio sono, come dimostrai in altro lavoro, i principi costituenti della salicina. Si poteva dunque sperare che eliminando dalla populina l'acido benzoico, si fosse potuto riuscire a trasformarla in salicina. Tale trasformazione effettivamente si effettua quando si fa bollire la populina con acqua di barite. Si forma benzoato di barite e salicina.

Il latte di calce produce lo stesso effetto. Per fare cristallizzare la salicina, conviene precipitare dapprima l'acido benzoico che si è formato col sesquicloruro di ferro neutro, di separare l'eccesso di ferro con latte di calce, di togliere l'eccesso di calcio con l'acido carbonico e di fare evaporare. Mi sono assicurato del resto che la

quantità di acido benzoico formata in tale circostanza è esattamente quella che richiede la formola precedente, e che la salicina prodotta artificialmente ha esattamente la stessa composizione e le proprietà della salicina naturale. Per la densità di tali due specie di salicina, ho trovato i risultati seguenti:

Densità della salicina naturale 1,4338
Densità della salicina artificiale 1,4257

A 11°,5, 100 parti di acqua disciolgono 3,376 della prima e 3,299 della seconda.

L'ammoniaca è anch'essa capace di trasformare la populina in salicina; quando si scalda un miscuglio di populina e di alcool ammoniacale in un tubo chiuso e posto in bagno maria, si ottiene salicina, etere benzoico e benzamide. Il gas ammoniaco non opera tale trasformazione della populina che, quando è secca, resta perfettamente intatta in un'atmosfera di tale gas, anche alla temperatura di 150°.

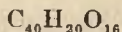
Ho già menzionato la benzoelicina come prodotto della reazione dell'acido nitrico sulla populina. Le proporzioni più convenienti per la preparazione di tale sostanza sono: di una parte in peso di populina per 10 a 12 di acido nitrico della densità di 1,30. Nei primi momenti di contatto non ha luogo alcuna azione visibile, ma dopo pochi minuti, il liquido si colora in giallo per la formazione dell'acido iponitrico e nel tempo stesso tutta la populina si scioglie. Dopo pochi altri minuti comincia a cristallizzare la benzoelicina, che si depura facilmente con una seconda cristallizzazione nell'acqua bollente.

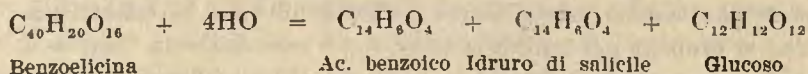
Quando si filtra una soluzione bollente di benzoelicina, le prime goccie che cadono cristallizzano raffreddandosi, e la cristallizzazione si propaga nel liquido a misura che esso aumenta. Ma, se si scalda nuovamente il filtrato in modo da ridisciogliere i cristalli, e si lascia tranquillamente la soluzione a sè, essa si rapprende col raffreddamento, in una massa gelatinosa, simile alla salda d'amido.

La benzoelicina ha una grande somiglianza con l'elicina e cristallizza, come quest'ultima, in fasci di aghetti setosi. L'acido solforico concentrato la discioglie lentamente colorandosi in giallo.

La soluzione che non ha alcun odore, se viene diluita con acqua, si scolora immediatamente e tramanda un forte odore di idruro di salicile. Facendo bollire la benzoelicina con acido idroclorico, si sviluppa idruro di salicile e col raffreddamento del liquido si forma un'abbondante cristallizzazione di acido benzoico. A freddo, la benzoelicina non viene alterata dagli alcali caustici, ma se la si fa bollire con una soluzione di potassa, il liquido acquista un color giallo d'oro intenso; se si satura l'alcali libero con potassa, si precipita immediatamente idruro di salicile, ed a misura che la soluzione si raffredda cristallizza dell'acido benzoico. L'acqua madre contiene glucosio in soluzione. La benzoelicina non è decomposta dalla sinaptasi.

La decomposizione che essa subisce in contatto degli acidi e degli alcali e la natura dei prodotti che si formano in tale circostanza, dimostrano che tale sostanza ha una costituzione analoga a quella della populina. L'analisi dimostra che essa deriva da quest'ultima per mezzo di una specie di ossidazione, poichè la sua composizione è rappresentata dalla formula:

$$C_{40}H_{20}O_{16}$$

che differisce soltanto per 2 equivalenti di idrogeno da quella della populina. Si può dunque supporre che l'acido nitrico togliendo due equivalenti di idrogeno alla populina, trasforma la salicina che essa contiene in idruro di salicile e che la benzoelicina risulta dall'accoppiamento di tre gruppi molecolari, cioè acido benzoico, idruro di salicile e glucoso. Tale sostanza si deduce dall'equazione seguente:

$$\underset{\text{Benzoelicina}}{C_{40}H_{20}O_{16}} + 4HO = \underset{\text{Ac. benzoico}}{C_{14}H_{6}O_{4}} + \underset{\text{Idruro di salicile}}{C_{14}H_{6}O_{4}} + \underset{\text{Glucoso}}{C_{12}H_{12}O_{12}}$$

Facendo bollire la benzoelicina con magnesia caustica e acqua, si ottiene una soluzione mista di benzoato di magnesia ed elicina; questa ultima sostanza cristallizza con l'evaporazione del liquido; come l'ho già constatato in un'altra Memoria, essa si decompone in

idruro di salicina e in glucoso per azione degli alcali, degli acidi e della sinaptasi.

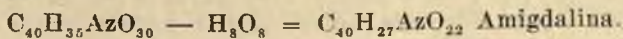
I fatti che sono stati esposti in questo lavoro si riferiscono, come si vede, alle decomposizioni che subiscono i glucosidi, o più generalmente i corpi accoppiati. Tali decomposizioni sono sempre accompagnate da assorbimento di una certa quantità di acqua; e reciprocamente la combinazione di due gruppi dà luogo all'eliminazione di una certa quantità d'acqua. Gerhardt ammette che quando due sostanze si accoppiano; così 2 equivalenti di idrogeno e 2 equivalenti di ossigeno si separano allo stato di acqua H_2O_2. Questa legge non si applica più nel caso in cui l'accoppiamento congiunge tre o un maggior numero di gruppi molecolari. Affinchè essa comprenda tutti i casi possibili, bisogna rappresentarla così:

Chiamando *n* il numero dei gruppi accoppiati, il prodotto conterrà tutti gli elementi dei corpi generatori, meno un numero di equivalenti di acqua che sarà $= 2\ (n - 1)$. Così: per due corpi che si uniscono, saranno eliminati due equivalenti di acqua; per 3, vi saranno 4 eliminati; per 4, ve ne saranno 6; per 5, ve ne saranno 8 ecc.

I fatti descritti nella presente memoria mostrano l'esattezza di questa legge in ciò che riguarda l'accoppiamento di 3 gruppi che originano l'eliminazione di 4 molecole di acqua.

Ecco l'esempio di una reazione ancora più complicata che la conferma egualmente. L'amigdalina può esser considerata come formata dall'accoppiamento di cinque gruppi molecolari dai quali si sono separati 8 equivalenti di acqua.

$C_{14}H_6\ O_2$	Idruro di benzoile
$C_{12}H_{12}O_{12}$	Glucoso
$C_{12}H_{12}O_{12}$	Glucoso
$C_2\ H_2\ O_4$	Acido formico
H_3Az	Ammoniaca

$$C_{40}H_{35}AzO_{30} - H_8O_8 = C_{40}H_{27}AzO_{22} \text{ Amigdalina.}$$

Sulla populina [1].

La populina scoperta da Braconnot nel 1830 nella corteccia e nelle foglie del *Populus tremula* non è stata, ch'io sappia, esaminata da altri Chimici, sebbene le poche reazioni accennate dallo scopritore dovessero bastare a far sentire l'importanza di un tale esame. La populina difatti deve possedere intimi rapporti di composizione colla salicina, alla quale somiglia per molti caratteri, e per la natura dei prodotti che derivano dalle sue metamorfosi.

In seguito di tali considerazioni sin da quando pubblicai le mie ricerche sulla salicina, avrei desiderato sottoporre anche la populina ad un nuovo e più accurato esame; ma la difficoltà di procurarmi le foglie del Populus tremula, albero che non vegeta nelle pianure toscane, oppose un ostacolo insormontabile all'esecuzione di tale proponimento. Finalmente un giovine Chimico mio discepolo, il sig. Paolo Tassinari di Castel Bolognese, ritornato in patria nel tempo delle vacanze, mi preparò col metodo di Braconnot varie once di populina, e mi somministrò per tal modo il materiale necessario per il mio lavoro. Io son lieto di rendere a questo distinto giovine i dovuti ringraziamenti per lo zelo intelligente con cui ha accettato e adempiuto l'incarico affidatogli.

---

[1] Siccome il titolo di questa Memoria potrebbe far credere che noi riproduciamo un lavoro già pubblicato, avvertiamo i lettori che la Memoria originale vede ora per la prima volta la luce, e che i due brevi annunzi pubblicati l'uno in Francia e l'altro in Germania collo stesso titolo, non sono che brani di lettere, che l'Autore scriveva a Dumas ed a Liebig.

Il Nuovo Cimento, Vol. I (1855).

La populina che cristallizza da una soluzione acquosa o alcolica si presenta in masse bianche e leggere, che hanno l'aspetto dell'amido o della magnesia, e si compongono di minutissimi aghetti che difficilmente si possono discernere ad occhio nudo. Cristallizzando da una soluzione diluita, forma degli ammassi di aghetti setacei e sottilissimi. Nell'acqua fredda è così poco solubile che alla temperatura di 9° una sola parte di populina non richiede meno di 1896 parti di acqua per disciogliersi. A caldo la sua solubilità è molto maggiore, di guisa che lasciando raffreddare una soluzione satura e calda di populina, col raffreddamento essa si rapprende in una sola massa solida e bianca. Nell'alcole si discioglie assai meglio che nell'acqua, ed è appena solubile nell'etere. Il suo sapore prima amaro e poi dolce è stato paragonato da Braconnot a quello della dulcamara, col quale difatti ha molta somiglianza.

Se si riscalda la populina cristallizzata a temperature gradatamente crescenti, si osservano i seguenti fenomeni: Fra 35° e 40° si comincia a sviluppare del vapor d'acqua, e prima che la temperatura abbia raggiunto il limite di 100°, tutta l'acqua di cristallizzazione viene eliminata. La populina divenuta anidra, e riscaldata a temperature maggiori di 100°, non subisce ulteriore diminuzione nel peso, nè altra alterazione visibile. A 180° circa si fonde in un liquido perfettamente scolorito e trasparente, il quale raffreddandosi si solidifica in una massa vetrosa, nella quale si formano innumerevoli screpolature. Ad una temperatura maggiore si cominciano a sviluppare vapori di un odore irritante, i quali si condensano in aghetti cristallini, che sembrano non essere altra cosa che acido benzoico. Tuttavia la sostanza fusa non si comincia a colorare che ad una temperatura di circa 220°, e se dopo di avere subito l'azione di un grado così elevato di calore, si discioglie in un miscuglio bollente di alcole ed acqua, il liquido raffreddandosi lascia cristallizzare la populina dotata di tutti i caratteri che la distinguono. Finalmente se si espone ad un grado di calore molto più intenso, la populina si decompone emettendo vapori infiammabili di odore aromatico, e lascia in ultimo un residuo carbonoso lucido e rigonfiato. Braconnot aveva osservato che condensando tali vapori si ottiene un prodotto d'apparenza

oleosa, nel quale col raffreddamento cristallizza una sostanza che possiede tutti i caratteri dell'acido benzoico.

L'acido solforico concentrato comunica alla populina un color rosso amaranto simile a quello che si produce per il contatto dello stesso acido colla salicina. L'acido nitrico debole non vi agisce a freddo, per quanto si prolunghi il contatto dei due corpi; ma se si fa bollire la populina con acqua acidulata con poche gocce di acido nitrico, si forma sulle prime una soluzione di color giallo, e continuando a far bollire, si sviluppano vapori aventi l'odore proprio dell'idruro di salicile.

L'acido nitrico della densità di 1,30, messo in contatto con la populina, trasforma quest'ultima in un nuovo prodotto, che sarà descritto nel seguito di questa memoria col nome di benzoelicina. Finalmente riscaldando un miscuglio di populina ed acido nitrico ordinario, nasce una reazione molto energica, si sviluppano vapori nitrosi, e si forma una soluzione gialla, la quale debitamente evaporata, lascia cristallizzare una sostanza giallastra, nella quale si possono chiaramente distinguere cristalli diversi di forma, di aspetto e di colore. Da quello che dirò in seguito sulla costituzione della populina, si può arguire che un tale miscuglio è probabilmente formato da acido nitrobenzoico ed acido trinitrofenico. L'acqua madre contiene in soluzione dell'acido ossalico.

Se si riscalda la populina con un miscuglio di acido solforico e bicromato di potassa, si sviluppano vapori che hanno l'odore dell'idruro di salicile, come si osserva quando si sottopone la salicina allo stesso trattamento, se non che nel caso della populina la reazione è assai meno energica, e non si manifesta che quando il liquido è vicino a bollire. Condensando i prodotti della distillazione, si ottiene un'acqua aromatica, la quale in contatto del percloruro di ferro diviene di color paonazzo intenso, come fanno le soluzioni di idruro.

Or siccome l'idruro che si ottiene sottoponendo la salicina allo stesso trattamento deriva dall'azione del corpo ossidante sulla saligenina, tutto induce a credere che quest'ultima sostanza debba ancora far parte della populina. Per verificare una tale supposizione, sperai che la sinaptasi agendo sulla populina come sulla salicina, dovesse sdoppiarla e scinderla in gruppi molecolari più

semplici; ma i tentativi diretti a questo scopo riuscirono vani, perchè la populina, per quanto lungamente si lasci in contatto di una soluzione di sinaptasi, non si discioglie, nè si altera menomamente, e se nel liquido si versa qualche goccia di percloruro di ferro, non si manifesta il più debole indizio del coloramento caratteristico che produce la saligenina.

Fallito questo primo tentativo, cercai di raggiungere lo scopo, sebbene in modo indiretto, ricorrendo all'azione degli acidi. A tal fine avendo riscaldato una certa quantità di populina con acqua fortemente acidulata per mezzo dell'acido idroclorico, la sostanza sulle prime si disciolse, ma continuando a far bollire, dopo pochi momenti la soluzione divenne lattiginosa, poi si formarono delle gocciole di certa sostanza resinosa fusa per l'azione del calore, le quali si radunavano in fondo del liquido, aumentando a poco a poco di volume. Di tanto in tanto decantavo la soluzione per separarla dalla sostanza resinosa anzidetta, e poi la facevo nuovamente bollire, finchè coll'ulteriore riscaldamento non si produsse altra resina. Lasciando raffreddare la soluzione acida in tale stato, vidi non senza sorpresa depositarsi una sostanza cristallizzata in larghe lamine, che avevano l'apparenza ed i principali caratteri dell'acido benzoico.

L'acqua madre acida separata da tali cristalli fu saturata con carbonato di piombo, filtrata, ed evaporata fino a secchezza. Trattando più volte di seguito il residuo con alcole bollente, restò indisciolto del cloruro di piombo, e la soluzione alcolica nuovamente evaporata, lasciò un residuo sciropposo di color d'ambra e di sapor dolce. Da tutto ciò si deduce che per l'azione dell'acido idroclorico diluito e bollente la populina si decompone trasformandosi in tre diversi prodotti:

1° - Una resina fusibile nell'acqua bollente.

2° - Un corpo cristallizzato in larghe lamine, ed avente i principali caratteri dell'acido benzoico.

3° - Una sostanza sciropposa di sapore dolce.

La resina ottenuta con questo trattamento diviene del tutto solida raffreddandosi, ed in tale stato ha un colore giallognolo, probabilmente accidentale. Se la soluzione in cui essa si è formata era soverchiamente acida, il suo colore volge più o meno al rosso.

a seconda del grado di acidità. Questa sostanza di scioglie facilmente nell'alcole, e l'acqua la precipita da tale soluzione. L'acido solforico concentrato la colora in rosso intenso, e l'acido nitrico bollente la discioglie a poco a poco, trasformandola in acido trinitrofenico, senza che in pari tempo si formi la più piccola traccia di acido ossalico. Tutti questi caratteri riuniti concordano con quelli che appartengono alla saliretina, che come è noto, si ottiene decomponendo la salicina per mezzo degli acidi.

La sostanza cristallizzata che si deposita nell'acqua madre, dopo di averne separata la saliretina, si presenta in larghe lamine perfettamente bianche e trasparenti, poco solubili nell'acqua fredda, molto solubili nell'acqua calda, solubilissime nell'alcole e nell'etere. Col riscaldamento questo corpo si volatizza senza decomporsi, e cristallizza sublimandosi. Riscaldato all'aria libera, esala vapori di odore irritante ed infiammabili. Sebbene da tutti questi caratteri si possa dedurre quasi con certezza che la sostanza finora descritta è identica coll'acido benzoico, pure a maggior conferma di tale identità addurrò i risultati di un'analisi elementare che conducono alla formula dell'acido benzoico $C^{14}H^6O^4$.

0,2175 della sostanza in esame produssero 0,0985 d'acqua, e 0,5435 di acido carbonico. Donde si deduce per 100 parti:

		Calcolo	*Esperienza*
C^{14}	84	68,85	68,14
H^6	6	4,92	5,03
O^4	32	26,23	26,83
	122	100,00	100,00

Quanto al residuo sciropposo di sapor dolce che si ottiene coll'evaporazione del liquido, dopo di averne separata la saliretina, l'acido benzoico e l'acido idroclorico, esso è per tutte le reazioni identico collo zucchero d'uva o glucoso. Difatti lasciato a sè stesso per più giorni in luogo asciutto, si concreta a poco a poco in masse bianche mammellonari di sapor dolce, solubili nell'acqua e nell'alcoole, e la soluzione saggiata col reattivo di Trommer, dà ori-

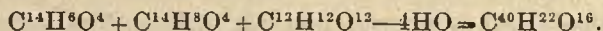
gine ad un abbondante precipitato di sottossido di rame. Messo in contatto del lievito di birra, produce i soliti fenomeni con cui si annunzia la fermentazione alcolica, e genera gli stessi prodotti.

Dall'esperienza precedentemente descritta e dall'esame de' prodotti che in essa si ottengono risulta adunque che la populina, fatta bollire con una soluzione di acido idroclorico, si scinde in saliretina, in acido benzoico ed in zucchero d'uva. D'altra parte siccome è noto che la saliretina non si converte più in idruro per l'azione de' corpi ossidanti, sarebbe difficile l'intendere come la populina potesse generare idruro di salicile in contatto d'un miscuglio di bicromato di potassa ed acido solforico, laddove si ammettesse formata dall'accoppiamento dell'acido benzoico, del glucoso e della saliretina. I chimici che riguardano la salicina come combinazione di glucoso e di saliretina dimenticano questa circostanza essenzialissima, che anche sola, basterebbe ad escludere tale ipotesi. Egli è per conseguenza molto più probabile che la populina sia una sostanza complessa risultante dall'accoppiamento di tre gruppi primitivi, cioè l'acido benzoico, il glucoso e la saligenina, e che quest'ultima divenuta libera nel primo momento della reazione, si trasformi in saliretina per l'azione ulteriore dell'acido.

Del resto tale deduzione, che l'ordine logico mi obbliga a presentare in questo luogo come una semplice ipotesi, è confermata da esperienze molto più decisive che passo a descrivere, le quali se non m'inganno, danno ad essa il valore d'una verità dimostrata.

Un'esperienza che avevo fatta da più anni, ed il cui risultato non mi parve abbastanza importante per meritare di essere pubblicato, mi suggerì l'idea di farne l'applicazione allo scopo che mi proponevo di raggiungere, quello cioè di sdoppiare la populina in modo che l'agente adoperato non esercitasse alcun'azione decomponente sulla saligenina, se mai una tale sostanza si fosse prodotta. Io avevo osservato che mescolando una soluzione acquosa di salicina con materie animali putrescibili, come per esempio con una piccola quantità di caseina e con carbonato di calce in polvere, e lasciando il miscuglio a se stesso nei calori dell'estate, esso manifestava dopo pochi giorni i fenomeni della fermenta-

zione lattica. Il prodotto di tale fermentazione agitato con etere, cedeva a quest'ultimo della saligenina, che si otteneva cristallizzata coll'evaporazione. Questo stesso metodo, che ho suggerito al Dottor Bertagnini, ha permesso a quest'ultimo di scindere la fillirina in filligenina ed in glucoso, ed io credo che possa generalmente applicarsi onde ottenere lo sdoppiamento degli altri glucosidi. Trattando adunque la populina col metodo dianzi accennato, il miscuglio cominciò dopo pochi giorni ad esalare un odore ributtante, che fino ad un certo segno crebbe d'intensità; dopo di che avendo saggiato il prodotto nel modo anzidetto, trovai che conteneva della saligenina, del lattato e del benzoato di calce. D'onde si deduce che anche in questa esperienza i prodotti di decomposizione che si ottengono risultano dai tre gruppi precedentemente ammessi, cioè glucoso, acido benzoico e saligenina; ma vi è la differenza che per l'azione degli acidi la saligenina alterandosi si converte in saliretina, che sta a rappresentarla, mentre invece quando s'impiegano sostanze nello stato di putrefazione, il glucoso è rappresentato dall'acido lattico. Se d'altra parte si sommano insieme gli elementi della saligenina, dell'acido benzoico e dello zucchero d'uva, e dal totale si sottraggono 4 equivalenti d'acqua, si avrà una formula che conduce esattamente alla composizione della populina determinata per mezzo dell'analisi elementare, come fa vedere la seguente equazione:

$$C^{14}H^{8}O^{4}+C^{14}H^{8}O^{4}+C^{12}H^{12}O^{12}-4HO=C^{40}H^{22}O^{16}.$$

La populina cristallizzata contiene inoltre 4 equivalenti d'acqua, che perde ad una temperatura inferiore a 100°, di guisa che la sua formula è $C^{40}H^{22}O^{16}+4Aq$, colla quale concordano le analisi seguenti:

	I.	II.	III.
Materia adoperata	0,2655	0,4055	0,314
Acqua ottenuta	0,153	0,224	0,178
Acido carbonico prodotto . .	0,550	0,840	0,649

D'onde si trae per 100 parti di populina cristallizzata:

		Calcolo	*Esperienze*		
			I.	II.	III.
C^{40} . . .	240	56,34	56,49	56,49	56,36
H^{26} . . .	26	6,10	6,39	6,13	6,29
O^{20} . . .	160	37,56	37,12	37,38	37,35
	426	100,00	100,00	100,00	100,00

Dall'altra parte volendo determinare la quantità d'acqua di cristallizzazione che la populina perde coll'azione del calore, trovai che riscaldando 1,2755 di populina cristallizzata alla temperatura di 100° in una corrente d'aria secca, essa perdè 0,1075 di acqua, ossia 8,43 per 100.

Secondo la formula $C^{40}H^{22}O^{16}+4Aq$ la perdita avrebbe dovuto essere di 8,45 per 100.

Dei tre gruppi molecolari che fanno parte della populina due, cioè, la saligenina ed il glucoso, sono come dimostrai in altro mio lavoro, i costituenti della salicina: era adunque sperabile che eliminando dalla populina l'acido benzoico, si fosse potuto riuscire a convertirla in salicina. E siccome dall'una parte la salicina non viene alterata dalla azione degli alcali caustici, e dall'altra l'acido benzoico ha delle tendenze acide abbastanza sviluppate, tutto induceva a credere che gli alcali caustici dovessero essere gli agenti meglio appropriati ad operare una tale metamorfosi, supposizione che l'esperienza ha pienamente confermato. Però avendo fatto bollire con acqua di barite la populina, questa vi si disciolse rapidamente, la soluzione restò limpida e scolorita per tutta la durata dell'ebollizione, ed il liquido tuttochè raffreddato, non lasciava cristallizzare alcuna sostanza. Precipitata con acido carbonico la barite adoperata in eccesso e separato il carbonato di barite, la soluzione non aveva reazioni acide, nè alcaline; versandovi qualche goccia di percloruro di ferro, si precipitava del benzoato di ferro di color rosso mattone, e gli acidi ne separavano dell'acido benzoico in lamelle cristalline, d'onde risulta che il liquido in esame conteneva del benzoato di barite. Concentrai questo liquido evaporandolo, e poi che fu raffreddato, precipitai per mezzo

dell'acido solforico tutta la barite e la più gran parte dell'acido benzoico. Agitando il liquido con etere, separai il resto dell'acido benzoico disciolto; indi precipitai l'acido solforico per mezzo della barite, e la barite in eccesso per mezzo dell'acido carbonico. Finalmente concentrando il liquido ad un grado moderato di calore, ottenni una sostanza cristallizzata in aghetti perfettamente bianchi che avevano l'aspetto, e come appresso dirò tutti i caratteri della salicina. Del resto lo sdoppiamento della populina in salicina ed in acido benzoico si opera con tanta facilità, che non solo la barite ma anche la calce, e la stessa magnesia, bastano ad effettuarlo, se non che colla magnesia l'azione è più lenta e più difficile in ragione dell'insolubilità di quest'ultima sostanza.

Volendo preparare la salicina artificiale in un modo più semplice e più economico di quello che ho precedentemente descritta, segnatamente per ciò che si riferisce alla separazione dell'acido benzoico, ho impiegato il seguente metodo, che mi ha dato risultati molto soddisfacenti. Si fa bollire per circa un'ora la populina con acqua e idrato di calce, indi si filtra il liquido, e vi si versa a goccia a goccia una soluzione di sesquicloruro di ferro, finchè sia cessata la precipitazione del benzoato di ferro. Nel fare questa esperienza è necessario che il cloruro di ferro non contenga traccia di acido libero, ed acciò tale condizione resti adempiuta, giova versare nella soluzione di questo sale dell'acqua di calce, finchè si vegga apparire un precipitato d'idrato di ferro. Separata la soluzione dal benzoato insolubile, si precipita tutto il ferro che rimane disciolto nel liquido, facendo bollire quest'ultimo per qualche minuto con un poco di latte di calce, si filtra nuovamente, e si precipita la calce libera con acido carbonico. La soluzione separata dal carbonato di calce, ed evaporata convenientemente, cristallizza, e se si concentrano di nuovo le acque madri, si ottiene altra quantità di salicina cristallizzata e del tutto scolorita.

Per conoscere se le quantità di salicina e d'acido benzoico che derivano dalla decomposizione della populina sono nel rapporto de' rispettivi equivalenti, come richiede la formula con cui ho rappresentato la composizione della populina, determinai con un metodo indiretto la quantità di acido benzoico prodotto. Quindi feci bollire con acqua e idrato di calce, una quantità pesata di

populina, filtrai, separai la calce libera con acido carbonico, e per mezzo dell'ossalato di ammoniaca precipitai quella che era restata nel liquido in combinazione coll'acido benzoico. Calcinando con acido solforico l'ossalato di calce ottenuto, e pesando il solfato di calce residuo della calcinazione, dalla quantità di quest'ultimo sale dedussi quella della calce, e dalla quantità di calce quella dell'acido benzoico, col quale la calce era combinata.

1,7995 di populina cristallizzata essendo stata sottoposta al trattamento anzidetto, produce 0,2902 di solfato di calce corrispondente a 28,90 di acido benzoico per 100 di populina. L'equivalente di quest'ultima sostanza rappresentata dalla formula $C^{40}H^{22}O^{16}+4Aq$, essendo = 426, e quello dell'acido benzoico essendo = 122, se da ciascun equivalente di populina risultasse un equivalente di acido benzoico, avremmo la proporzione, 426 : 122 : : 100 : 28,64, e per conseguenza 100 parti di populina dovrebbero produrre 28,64 di acido benzoico, quantità che differisce pochissimo da quella trovata per mezzo dell'esperienza. Questa coincidenza non lascia adunque alcun dubbio sull'esattezza della formula precedentemente ammessa.

Il prodotto ottenuto tanto coll'uno, quanto coll'altro metodo, è solubile nell'acqua e nell'alcole, di sapore amaro, fusibile per l'azione del calore: e messo in contatto con l'acido solforico concentrato, diviene di color rosso amaranto. Fatto bollire con acido idroclorico diluito, si resinifica, ed il liquido filtrato saggiato col reagente di Trommer, dà luogo ad un'abbondante riduzione di rame, che si precipita allo stato di sottossido. Se si fa bollire con una soluzione di acido solforico e bicromato di potassa, sviluppa vapori abbondanti d'idruro di salicile, ed in contatto della sinaptasi si scinde in saligenina e in zucchero d'uva. Difatti versando nel miscuglio qualche goccia di percloruro di ferro, si produce un color turchino intenso, e se d'altra parte si saggia la soluzione col reagente di Trommer, si ottiene la reazione dello zucchero.

Sebbene la coincidenza di tali caratteri con quelli della salicina ordinaria potesse sembrare sufficiente a stabilire la loro identità, pure non ho creduto potermi dispensare dal verificarla anche per mezzo dell'analisi elementare, la quale in due esperienze con-

cordanti mi ha dato dei risultati che conducono alla nota formula della salicina:

	I.	II.
Sostanza impiegata	0,4065	0,231
Acqua ottenuta	0,233	0,1335
Acido carbonico prodotto . . .	0,808	0,463

ossia in centesimi:

		Calcolo	*Esperienze*	
			I.	II.
C^{26} . . .	156	54,55	54,20	54,65
H^{18} . . .	18	6,29	6,36	6,41
O^{14} . . .	112	39,16	39,44	38,94
	286	100,00	100,00	100,00

Non contento di aver dimostrato l'identità della salicina artificiale colla naturale per mezzo delle reazioni e dell'analisi, siccome fra l'una e l'altra mi era sembrata di scorgere qualche leggera differenza, ho voluto ancora paragonare le due sostanze dal lato della solubilità e del peso specifico; ma i risultati ottenuti da tali esperienze comparative, mentre dall'una parte non sono concordanti quanto sarebbe necessario per escludere ogni dubbio, non presentano dall'altra tali differenze da potersi attribuire ad errori d'osservazione.

Per la solubilità ho trovato che alla temperatura di 11°,5 100 parti d'acqua in peso disciolgono 3,376 di salicina naturale e 3,299 di salicina artificiale.

Per determinare la densità delle due specie di salicina, avendo pesato l'una e l'altra nell'essenza di trementina rettificata, di cui avevo preso la densità con un'esperienza preliminare, ho ottenuto i seguenti risutati alla temperatura di 26°

Densità della salicina naturale . . .	1,4338
Densità della salicina artificiale . . .	1,4257

In conferma dell'identità de' due prodotti si può ancora citare il fatto che l'uno e l'altro deviano il piano della luce polarizzata a sinistra, e presso a poco della stessa quantità. Difatti Biot e Pasteur, che hanno misurato la deviazione prodotta dalla salicina artificiale, hanno ottenuto risultati che concordano con quelli precedentemente ottenuti da Bouchardat operando sulla salicina naturale.

L'ammoniaca è anch'essa capace di decomporre la populina, come fanno gli altri alcali, trasformandola in salicina; ma adoperata in soluzione alcolica, invece del benzoato d'ammoniaca, produce la benzamide, e nel tempo stesso genera una notabile quantità di etere benzoico, la cui produzione non è facile ad intendersi. L'esperienza si fa comodamente introducendo un miscuglio di populina e di alcole ammoniacale in un tubo di vetro abbastanza resistente, che si chiude fondendone l'estremità aperta, e si riscalda per un paio d'ore in un bagno d'acqua bollente. Ritraendo il liquido dal tubo in cui era rinchiuso, ed evaporandolo a bagno maria, si ottiene un residuo bianco e cristallino imbrattato da certa materia oleosa, che possiede un odor forte e distintissimo di etere benzoico. Lavando ripetutamente la massa con etere, questo liquido discioglie tanto l'etere benzoico, quanto la benzamide, e lascia intatta la salicina.

Volendo inoltre conoscere quale azione l'ammoniaca anidra, avrebbe esercitato sulla populina, riscaldai quest'ultima sostanza a 100° in una corrente d'aria secca, e quando, ripesandola di tanto in tanto, fui certo che non subiva ulteriore diminuzione di peso, vi feci passare una corrente di gas ammoniaco disseccato sulla potassa solida. Durante tutto il corso dell'operazione, non vidi traccia di vapor d'acqua condensarsi nella parte meno calda del tubo, e la sostanza non subì alcuna variazione nel peso, non ostante che l'esperienza fosse stata continuata senza interruzione per più di due ore, e la temperatura del bagno aumentata a grado a grado fino a 150°. D'altra parte la populina sottoposta a tale trattamento non mostrava d'aver subìto alcuna variazione nelle sue proprietà.

Ho già accennato che l'acido nitrico ad un certo grado di concentrazione trasforma la populina in un nuovo prodotto, che ho chiamato benzoelicina; le proporzioni più convenienti per la pre-

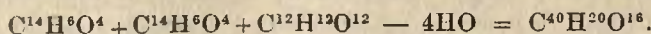
parazione di tale sotanza sono di una parte in peso di populina per 10 a 12 di acido della densità di 1,30. Ne' primi momenti di contatto non ha luogo alcuna azione visibile, ma scorsi pochi minuti, il liquido si colora in giallo per la formazione dell'acido iponitrico, e nel tempo stesso tutta la populina si discioglie. Dopo pochi altri minuti comincia a cristallizzare la benzoelicina, che si depura facilmente con una seconda cristallizzazione, ridisciogliendola nell'acqua boliente, dopo di averla lavata con acqua fredda e fatta asciugare sopra un mattone. Se si diluisce con acqua il liquido acido nel quale si sono formati i cristalli di benzoelicina, si deposita una nuova quantità di tale sostanza.

Filtrando una soluzione calda di benzoelicina, le prime goccie di liquido che cadono nel vaso destinato a riceverle cristallizzano raffreddandosi, e la cristallizzazione cominciata in queste prime goccie, si propaga al resto del liquido col quale vengono successivamente in contatto. Ma se coll'intendimento di ottenere cristalli più voluminosi e meglio determinati, si riscalda nuovamente il liquido filtrato in modo da ridisciogliere i cristalli, e poi si lascia tranquillamente e lentamente raffreddare, in tal caso non si ottiene il più leggero indizio di cristalli; ma tutta la soluzione si rapprende in una sola massa gelatiniforme e semi trasparente, che somiglia alla salda d'amido.

La benzoelicina ha una grande somiglianza coll'elicina, e cristallizza come quest'ultima in fasci di aghetti asbestiformi. L'acido solforico concentrato la discioglie lentamente colorandosi in giallo. La soluzione che non ha odore sensibile, se viene diluita con acqua, si scolora immediatamente, e tramanda un forte odore di idruro di salicile. Facendo bollire la benzoelicina con acido idroclorico, si sviluppano anche in questo caso vapori di idruro, che si condensano nel recipiente in gocciolette oleose, e col raffreddamento del liquido si forma un'abbondante cristallizzazione di acido benzoico. A freddo la benzoelicina non viene alterata dagli alcali caustici; ma se si fa bollire tale sostanza in contatto di una soluzione di potassa, il liquido acquista un color giallo d'oro intenso. Se allora si satura l'alcali per mezzo di un acido, si precipita immediatamente dell'idruro di salicile, ed a misura che la soluzione si va raffreddando cristallizza dell'acido benzoico.

Inoltre se si saggia la soluzione alcalina col reagente di Trommer, si ottiene immediatamente la reazione dello zucchero. La benzoelicina non è menomamente decomposta dalla sinaptasi, sicchè anche dopo un contatto di parecchie ore, il miscuglio non tramanda il più debole odore d'idruro, e saggiato col sesquicloruro di ferro, non manifesta indizio di coloramento.

La decomposizione che la benzoelicina subisce in contatto degli acidi e degli alcali, e la natura de' prodotti che derivano da tale decomposizione, dimostrano nel modo più evidente che tale sostanza ha una costituzione analoga a quella della populina, e che essa deriva da quest'ultima perchè l'acido nitrico adoperato elimina dalla saligenina due equivalenti d'idrogeno, trasformandola in idruro di salicile. La benzoelicina risulta per conseguenza dell'accoppiamento di tre gruppi molecolari, cioè acido benzoico, idruro di salicile e glucoso, e la sua formula si deduce dalla seguente equazione:

$$C^{14}H^{6}O^{4} + C^{14}H^{6}O^{4} + C^{12}H^{12}O^{12} - 4HO = C^{40}H^{20}O^{16}.$$

La benzoelicina non perde acqua coll'azione del calore, e la formula $C^{40}H^{20}O^{16}$ precedentemente ammessa è ancora confermata dalle analisi seguenti:

	I.	II.
Sostanza impiegata	0,5455	0,331
Acqua ottenuta	0,254	0,158
Acido carbonico prodotto . . .	1,2355	0,751

I quali dati tradotti in centesimi, danno:

		Calcolo	*Esperienze*	
			I.	II.
C^{40} . . .	240	61,86	61,76	61,84
H^{20} . . .	20	5,15	5,17	5,29
O^{16} . . .	128	32,99	33,07	32,87
	388	100,00	100,00	100,00

Siccome trattando la populina colle basi abbiamo veduto che si separa acido benzoico e si ottiene della salicina, era probabile che facendo un'esperienza analoga, sulla benzoelicina, si fosse riuscito a convertirla in elicina. Una tale esperienza riesce infatti benissimo, ed il prodotto che si ottiene ha tutti i caratteri dell'elicina da me descritta in un'altra memoria, purchè peraltro la base che s'impiega sia tale da non esercitare verun'azione decomponente sull'elicina prodotta. La magnesia è di tutte le basi quella che meglio sodisfa a tale condizione; per conseguenza se si fa bollire un miscuglio di benzoelicina, magnesia caustica ed acqua, si ottiene una soluzione mista di benzoato di magnesia e di elicina, e quest'ultima cristallizza coll'evaporazione del liquido.

Il prodotto così ottenuto si scinde in glucoso ed in idruro di salicile per l'azione degli acidi, degli alcali, della sinaptasi, e somiglia in tutto all'elicina che si ottiene sottoponendo la salicina all'azione ossidante dell'acido nitrico debole.

Riassumendo ora le conclusioni dell'esperienze descritte in questa memoria, credo di aver sufficientemente dimostrato:

1° - Che la populina è rappresentata dalla formula $C^{40}H^{22}O^{16}+4Aq$, e che sottoposta all'azione degli agenti chimici, si scinde in saligenina, acido benzoico e glucoso, o in prodotti secondari generati per l'azione del reagente impiegato su questi gruppi primitivi.

2° - Che la populina è il prodotto dell'accoppiamento di queste tre sostanze, le quali si sono riunite in un solo gruppo molecolare, eliminando quattro equivalenti d'acqua.

3° - Che per l'azione delle basi la populina si scinde in un equivalente di acido benzoico, ed in un equivalente di salicina, la quale possiede la composizione, le reazioni ed i caratteri della salicina naturale.

4° - Che l'acido nitrico agendo sulla populina, trasforma la saligenina che quest'ultima contiene in idruro di salicile, il quale accoppiato coll'acido benzoico e col gluocoso, costituisce la benzoelicina $= C^{40}H^{20}O^{16}$.

5° - Finalmente che la benzoelicina per l'azione delle basi deboli si scinde in acido benzoico ed in elicina.

Stabiliti questi dati sperimentali, ci sia ora permesso di esporre alcune considerazioni teoriche, le quali potendosi applicare a molti altri casi analoghi, ci permetteranno di formulare alcune leggi che abbracciano un gran numero di fatti già noti, ma non ancora rannodati ad un principio comune. Ed incominciando dalla costituzione molecolare della populina, faremo prima di tutto notare come i prodotti di metamorfosi che da essa derivano, essendo quelli stessi che nelle medesime condizioni si otterrebbero dalla saligenina, dall'acido benzoico e dal glucoso, ci sembra indubitato che questi stessi gruppi preesistano nella populina, non già integralmente, ma modificati per l'eliminazione d'una certa quantità d'idrogeno e ossigeno sotto forma d'acqua. Ed acciò questo nostro concetto non venga frainteso, noi diciamo che la saligenina, l'acido benzoico ed il glucoso preesistono nella populina nello stesso senso in cui diremmo che l'acido solforico e l'alcole preesistono nello acido solfovinico, che l'acido ossalico e l'ammoniaca preesistono nell'ossamide, che l'acido margarico e la glicerina preesistono nella margarina, ecc.

Questa eliminazione d'idrogeno e di ossigeno che si verifica nell'atto che due o più corpi si accoppiano insieme, pare sia la condizione indispensabile di ogni accoppiamento. Noi possiamo rappresentarci materialmente tale necessità, ammettendo che i gruppi organici, non avendo un grado d'affinità sufficiente per costituire degli edifizi stabili aderendo scambievolmente nel loro stato d'integrità, è necessario che si formino de' vuoti negli uni per la separazione dell'ossigeno, negli altri per la separazione dell'idrogeno, acciò la parte sporgente di ciascuno di essi gruppi possa allogarsi nella rientrante dell'altro. La legge di tale eliminazione formulata da Gerhardt ammette che nell'accoppiamento di due sostanze si separano allo stato d'acqua 2 eq. d'idrogeno e 2 eq. di ossigeno, e che per conseguenza il prodotto racchiude gli elementi delle sostanze generatrici meno H^2O^2. Or sebbene gli accoppiamenti che hanno luogo fra più di due corpi si possano considerare come tanti accoppiamenti successivi di due soli di essi, e vi si possa per conseguenza applicare la legge di Gerhardt, pure sarebbe più conveniente, e forse anche più esatto, enunciare la stessa legge con una formula generalissima, la quale comprenda

tutti i casi possibili, dicendo: se si esprime con n il numero dei corpi che si accoppiano insieme, il prodotto racchiuderà tutti gli elementi de' corpi generatori, meno quelli d'un numero di equivalenti d'acqua, che sarà $=2(n-1)$. Per conseguenza per due corpi che si accoppiano, gli equivalenti d'acqua eliminati saranno 2; per tre, saranno 4; per quattro, saranno 6; per cinque saranno 8, ecc. ecc.

Abbiamo inoltre veduto che le basi trasformano la populina in salicina, separandone l'acido benzoico. Questo fatto analogo ad altri dello stesso genere, che tra poco ci occorrerà di citare, dimostra che gli agenti chimici possono modificare le sostanze organiche che risultano dalla riunione di diversi gruppi primitivi, eliminando uno o più di tali gruppi, in modo che i rimanenti accoppiandosi insieme, costituiscono un nuovo prodotto. Da questo principio ammesso in tesi generale, si possono dedurre alcune conseguenze che ci sembrano di qualche importanza, perchè ci permettono d'interpretare la genesi di certi prodotti di metamorfosi, e di prevedere l'esistenza di molti altri non ancora ottenuti. Difatti s'intende facilmente che sottoponendo all'azione d'un reagente chimico un corpo formato dalla riunione di vari gruppi primitivi, a seconda che viene eliminato l'uno o l'altro di essi, si dovranno ottenere diversi prodotti nascenti dalla riunione de' gruppi che rimangono intatti. Per conseguenza se la sostanza contiene tre di tali gruppi primitivi, che per maggior semplicità indicheremo colle lettere A, B, C, è chiaro che sottoponendola a tre diverse reazioni, in ciascuna delle quali vengano eliminati or l'uno or l'altro de' tre gruppi precedentemente ammessi, si otterranno tre prodotti di metamorfosi, cioè BC, AC, AB. S'intende d'altra parte che la azione si eserciterà in preferenza sull'uno o sull'altro de' tre gruppi rammentati, a seconda dell'agente che s'impiega, e del grado di resistenza relativa che ciascuno di essi oppone all'agente distruttore, o della tendenza che ha a combinarvisi.

La populina offre un esempio del caso precedentemente esaminato, e siccome delle tre sostanze che essa contiene, l'acido benzoico è quella che ha maggior tendenza a combinarsi colle basi, quest'ultimo viene facilmente eliminato per l'azione degli alcali, mentre le due rimanenti accoppiate insieme costituiscono la sali-

cina, che è l'altro prodotto di tale metamorfosi. Se noi potessimo eliminare il solo glucoso, otterremmo un prodotto formato di saligenina ed acido benzoico, e se invece si riuscisse a togliere la sola saligenina si formerebbe un'altra sostanza contenente glucoso ed acido benzoico. Tali prodotti non sono conosciuti finora, ma la teoria permette di prevedere che essi esistono, e che probabilmente si otterranno.

Le diverse metamorfosi che subisce l'acido ippurico offrono un esempio molto istruttivo, in cui il principio di sopra ammesso può applicarsi a tutti i casi preveduti dalla teoria. Questo acido difatti modificandosi diversamente a seconda del corpo decomponente che s'impiega, genera ora la benzamide, ora la glicocolla, ora l'acido benzoglicolico; e nelle tre diverse metamorfosi da cui hanno origine tali prodotti, si verificano appunto i tre casi possibili che di sopra abbiamo esaminati in termini generali. L'acido ippurico difatti risulta dalla riunione de' tre gruppi ammoniaca, acido glicolico e acido benzoico. Quando si riscalda con acqua e biossido di piombo, quest'ultimo spiega principalmente la sua azione ossidante sulla sostanza più ossidabile, che è l'acido glicolico, trasformandolo in acido carbonico, mentre l'acido benzoico accoppiato coll'ammoniaca forma la benzamide. Se invece si tratta l'acido ippurico cogli alcali o cogli acidi energici, l'affinità de' primi per l'acido benzoico o quella de' secondi per la glicocolla, determina la separazione dell'acido benzoico, lasciando l'ammoniaca accoppiata coll'acido glicolico. Finalmente quando sullo acido ippurico si fa agire l'acido nitroso, si stabilisce una decomposizione reciproca tra questo acido e l'ammoniaca, che si trasformano in acqua ed in gaz azoto, mentre dall'altra parte si ottiene dell'acido benzoglicolico, che nasce dall'accoppiamento dell'acido benzoico coll'acido glicolico.

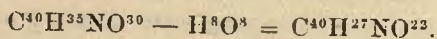
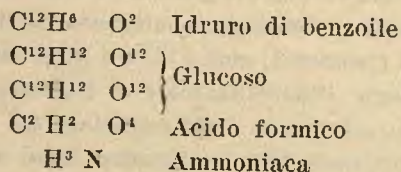
Estendendo queste stesse considerazioni ad altri corpi d'una costituzione più complicata, ne troviamo di quelli che racchiudono 4, 5, e forse un numero anche maggiore di gruppi molecolari, de' quali ora due, ora tre restando accoppiati insieme, dànno origine ad una moltitudine di altri prodotti più numerosi e più variati di quelli che abbiamo esaminati finora. Ed invero se ammettiamo una sostanza organica che racchiuda quattro gruppi molecolari A, B, C, D, e se ammettiamo inoltre che questi gruppi possano venire

alternativamente eliminati uno ad uno in diverse reazioni, è chiaro che i tre rimanenti potranno dar origine a quattro diversi prodotti. Che se poi ne restassero eliminati due nel tempo stesso, dai due rimanenti potrebbero nascere sei nuovi prodotti diversi dai primi. Di guisa che una sostanza formata per l'accoppiamento di 4 corpi può convertirsi in dieci prodotti di metamorfosi, quattro de' quali formati da 3 gruppi molecolari e sei altri da 2.

Se i corpi accoppiati fossero cinque, si prova collo stesso ragionamento che eliminandone ora uno, ora due ed ora tre si potranno ottenere non meno di 25 prodotti, cioè cinque formati da 4 gruppi molecolari, dieci da 3, e dieci da 2. Gli studi di Chimica organica su tali sostanze non sono ancora abbastanza progrediti, e nello stato attuale non si potrebbe citare un esempio nel quale si verificano tutti i casi che la teoria ci porta a prevedere; ma ad ogni modo non sarà inutile riunire sotto questo punto di vista i fatti sparsi che presenta la storia di alcuni corpi, mostrando nel tempo stesso i vuoti che bisogna riempire.

L'amigdalina rappresentata dalla formula $C^{40}H^{27}NO^{22}$, è formata di cinque gruppi molecolari di quattro specie diverse, dai quali secondo la legge precedente stabilita, si sono separati 8 equivalenti d'acqua:

$C^{12}H^{6}$	O^{2}	Idruro di benzoile
$C^{12}H^{12}$	O^{12}	Glucoso
$C^{12}H^{12}$	O^{12}	
$C^{2}\,H^{2}$	O^{4}	Acido formico
$H^{3}\,N$		Ammoniaca

$$C^{40}H^{35}NO^{30} - H^{8}O^{8} = C^{40}H^{27}NO^{22}.$$

Assoggettando l'amigdalina a diverse reazioni, i gruppi primitivi che essa contiene essendo di 4 specie diverse, se ne potrebbero cavare 10 diversi prodotti di metamorfosi, alcuni de' quali sono già stati ottenuti. Per l'azione della sinaptasi l'amigdalina si scinde, com'è noto, in idruro di benzoile, glucoso, e acido idrocianico, l'ultimo de' quali riunisce i gruppi ammoniaca ed acido formico, e si trasforma in queste sostanze per l'azione degli acidi

energici. Cogli alcali restando eliminata l'ammoniaca, i gruppi rimanenti si riuniscono per formare l'acido amigdalico, il quale sarà per conseguenza costituito nel modo seguente:

$C^{14}H^{6}O^{2}$ Idruro di benzoile
$C^{12}H^{12}O^{12}$ } Glucoso
$C^{12}H^{12}O^{12}$ }
$C^{2}H^{2}O^{4}$ Acido formico

$$C^{40}H^{42}O^{30} - H^{6}O^{6} = C^{40}H^{26}O^{24}$$ Acido amigdalico.

Wöhler d'altra parte riscaldando l'amigdalina con acido idroclorico concentrato, ottenne una materia ulmica che evidentemente deriva dall'alterazione del glucoso, del cloruro d'ammonio, e dell'acido formobenzoilico. In tale reazione i due gruppi acido formico e idruro di benzoile riuniti formano l'acido formobenzoilico, mentre lo zucchero e l'ammoniaca vengono eliminati dall'azione dell'acido idroclorico. Finalmente Ranke facendo fermentare la amigdalina in contatto del lievito di birra e di un carbonato alcalino, ottenne un lattato, un formiato ed una sostanza cristallizzata solubile nell'alcole e nell'etere. Siccome l'acido formico ottenuto in tale esperienza preesisteva nell'amigdalina, e l'acido lattico deriva dal glucoso, il corpo cristallizzato ottenuto da Ranke deve contenere i due gruppi rimanenti, cioè l'idruro di benzoile e l'ammoniaca, e potrebb'essere l'idrobenzamide o l'amerina (ammettendo peraltro che siasi sviluppata dell'ammoniaca nel corso della fermentazione); ma è più probabile che l'essenza siasi ossidata per l'azione dell'aria, e che il prodotto non sia altro che la benzamide.

Esaminando le sostanze complesse sotto questo punto di vista, e cercando i reagenti più appropriati a produrre l'eliminazione de' diversi gruppi molecolari che esse contengono, si otterrebbero senza dubbio de' resultati importantissimi; ma bisogna d'altra parte convenire che nello stato attuale della scienza un tale esame presenta grandi difficoltà. Le sostanze proteiche appartengono senza dubbio a questa classe di corpi, ed i prodotti in cui esse si trasformano, sia nell'organismo vivente, sia per l'azione de' reagenti chimici, hanno colle sostanze da cui derivano la stessa rela-

zione che i prodotti descritti in questo lavoro hanno colla populina. Per l'azione degli acidi e degli alcali le sostanze proteiche sdoppiandosi, si scindono ne' gruppi primitivi da cui sono formate; ma finora non sono stati isolati che alcuni di tali gruppi, e propriamente quelli che sono capaci di cristallizzare, cioè la leucina e la tirosina. Quando giungeremo a separare tutti gli altri dal miscuglio, potremo risalire alla costituzione della sostanza primitiva, applicandovi le leggi che lo studio delle sostanze complesse ha permesso di stabilire. Allora potremo intendere la genesi dell'acido urico, degli acidi della bile, della creatina, della taurina, della glicocolla, dell'acido inosico, della tirosina, ecc., colla stessa facilità con cui oggi intendiamo come dalla populina deriva la salicina, la benzoelicina, l'elicina, la saligenina, l'idruro di salicile, lo zucchero, l'acido benzoico; come dall'amigdalina ha origine l'acido idrocianico, l'essenza di mandorle amare, lo zucchero, lo acido formobenzoilico; come dall'acido ippurico si genera la benzamide, la glicocolla, l'acido benzoglicolico.

LAVORI SU ARGOMENTI VARI

(1838 - 1856)

Separazione del bromo dal cloro (*).

Tra le numerose combinazioni del cloro e del bromo con i vari metalli, quelle che esso forma col bario offrono un carattere speciale del quale si può trar partito per separare tali due corpi. Il problema è tanto più interessante, in quanto si è constatata la presenza del bromo in parecchie acque minerali, e specialmente, in quasi tutte le acque dei dintorni di Napoli, secondo le analisi del Professor Lancellotti.

Si sa, infatti, che l'alcool assoluto scioglie facilmente il bromuro di bario, mentre non esercita azione alcuna sul cloruro. Basta dunque, per separare il bromo dal cloro, trovare un mezzo per convertire il miscuglio di un cloruro e di un bromuro qualsiasi in cloruro e in bromuro di bario.

E' facile raggiungere lo scopo col procedimento seguente:

Si tratta a più riprese con alcool a 35° il residuo salino ottenuto dall'evaporazione delle acque minerali. Così trovansi separati i bromuri e cloruri dai carbonati e solfati; si evapora a secco la soluzione alcoolica; il residuo polverizzato si introduce in un matraccio lutato, alla cui apertura si adattano un tubo ad S e un tubo ricurvo, la cui estremità libera pesca al fondo di un recipiente contenente una soluzione di barite. Dopo aver così disposto l'apparecchio e riscaldato leggermente il matraccio, si versa dal tubo ad S acido solforico diluito e si aumenta gradatamente la temperatura. Gli acidi cloridrico e bromidrico si liberano sotto forma di gas e

---

(*) Journal de Chimie Médicale, t. IV, serie 2, 65. (1838).

sono assorbiti dalla soluzione baritica. Si separa l'eccesso di barite dalla soluzione per mezzo di una corrente di acido carbonico; si filtra e si evapora a secco per ottenere il miscuglio di bromuro e di cloruro di bario, di cui il primo può esser separato con alcool assoluto; il suo peso indica la quantità di bromo che contiene. E' meglio dosare quest'ultimo decomponendo il bromuro di bario col nitrato d'argento, e determinando il peso del bromuro d'argento formatosi.

Doppio fosfato mercurico-sodico solubile (*).

Piria (Pharm. Centralblatt *1837*, 584) ha dimostrato che il fosfato sodico bollito in soluzione con fosfato neutro di mercurio, decompone parzialmente questo sale, separandone ossido mercurico ed insieme all'acido, prima collegato coll'ossido separatosi, ne scioglie un'altra parte generando un sale doppio solubile.

(*) Jahres-Berichte *18*, 135 (1839).

Ricerche sulle fumarole (*).

(Lettera di Macedonio Melloni a M. Arago).

Qualche tempo dopo il mio arrivo a Napoli ho fatto un'escursione al lago di Agnano ed alle Solfatare; nell'andarvi parecchi mi avevano raccomandato di ripetere un'esperienza molto curiosa sulle fumarole che si incontrano sparse in gran numero nel suolo di questi antichi crateri vulcanici.

Le fumarole sono delle strisce di fumo, più o meno visibili, provenienti dalla condensazione del vapor d'acqua, da solfo estremamente diviso od altre sostanze solide o liquide tenute in soluzione dai gas che sfuggono dalla terra attraverso piccole fessure o fori, spesso impercettibili. Appena che si avvicina ad una di esse un pezzetto di esca accesa, si vede il fumo aumentare di volume e di intensità; il fenomeno si manifesta anche più pronunciato allorchè la fumarola scaturisce nell'interno di una grotta od entro un qualunque spazio limitato (come quello delle piccole sale da bagno di vapore naturale, esistenti sulle rive del lago di Agnano); allora un filetto appena visibile di fumo si trasforma spesso in una specie di nube biancastra, densissima, che a poco a poco invade tutto l'ambiente.

Al primo esame di questo fenomeno mi è sembrato evidente come esso non potesse ricevere una spiegazione fisica, vale a dire non fosse il calore emanante dall'esca che, provocando una rare-

(*) Antologia di Scienze Naturali, pubbl. da R. Piria e A. Scacchi, Vol. I, pag. 90. Napoli (1841); ed anche Annales de Chimie et de Physique, 74, 331 (1840).

fazione nella massa fluida sovrastante al terreno, cagionasse un aumento nella velocità di emissione del gas fumante facendone così scaturire in un dato tempo una maggior quantità. Infatti la esalazione del fumo non è affatto in relazione con la quantità del calore sviluppato dal corpo che brucia; una particella di esca accesa esercita un'influenza apparentemente eguale a quella prodotta da un esteso pezzo ardente della stessa sostanza; inoltre se si opera sovra un terreno che contenga in piccolo spazio un certo numero di fumarole ci si avvede ben presto che l'azione una volta eccitata non si propaga affatto per rarefazione.

In uno dei versanti interni delle solfatare ho trovato uno spazio avente una superficie di 3-4 metri quadrati, quasi interamente circondato da una corona di fumarole. Allorchè, in un istante di calma, avvicinavo ai bordi di questo spazio un sigaro acceso, si vedeva produrre una sovraeccitazione del fumo non solamente nella fumarola a contatto col sigaro ed in quelle vicine, ma in tutta la serie circostante di essa, fino all'estremità più lontana vale a dire ad una distanza di cinque o sei piedi; e questo senza alcun cambiamento di direzione nel percorso delle fumarole che continuavano ad elevarsi verticalmente senza inclinarsi verso il corpo arroventato, come sarebbe certamente avvenuto se l'effetto si fosse originato per la rarefazione prodotta dal calore sulla miscela gasosa.

Ora se il fenomeno non trae la sua origine dai movimenti impressi al gas per la presenza di un corpo caldo, bisogna necessariamente attribuirlo ad un'azione chimica; allora si spiega quella indipendenza che esiste fra l'intensità dell'effetto prodotto ed il numero di punti incandescenti; parimenti si comprende anche come la sovraeccitazione si comunichi dall'una all'altra fumarola senza causare alcun cambiamento nella naturale direzione dei percorsi del gas.

Sul luogo stesso dell'osservazione, ho comunicato questi rilievi così semplici e così concludenti al Signor PIRIA che aveva avuto la compiacenza d'accompagnarmi e l'ho invitato ad indagare attentamente questo fenomeno che mi sembrava degno del più grande interesse; il giovane chimico mi promise di occuparsene e pertanto ricevo ora da lui una nota che contiene i principali risultati di queste sue prime ricerche. Voi stesso vi persuaderete, mio caro

amico, come questi risultati sieno importanti per talune branche della chimica e per la spiegazione di diversi fenomeni geologici. Ecco la sua lettera:

« I primi tentativi che ho compiuto per rendermi conto del fenomeno furono diretti a riprodurlo artificialmente nel mio Laboratorio. Ho cominciato con lo sperimentare isolatamente sull'idrogeno solforato, la cui presenza nei gas delle fumarole svolgentesi dalle solfatare non può essere messa in dubbio da chiunque abbia visitato quelle località. Per realizzare agevolmente tale esperienza ho introdotto del solfuro di ferro e dell'acido solforico diluito entro un recipiente di vetro al cui collo ho adattato un tappo attraverso al quale ho fatto passare quello di una bottiglia, a fondo tagliato, rovesciata a foggia di imbuto. L'idrogeno solforato svolgentesi nel primo recipiente, passa nel secondo ove si mescola con una grande quantità di aria atmosferica che penetra liberamente per la parte superiore. Se si introduce in quest'ultima parte dell'apparecchio un pezzetto di esca accesa o qualsiasi altro corpo in combustione, si vedono apparire densi fumi biancastri che prendono origine vicinissimo al corpo che brucia ed in brevissimo tempo si propagano a tutta la massa gasosa.

Per conoscere quali sono i prodotti che si formano in tale reazione, ho sospeso un grosso pezzo di carbone acceso nel mezzo di un matraccio entro cui ho fatto pervenire una corrente di idrogeno solforato. I fumi bianchi comparvero appena il gas venne a contatto col carbone e riempirono in pochi istanti tutto il recipiente. Terminata l'esperienza, ho constatato nell'interno del vaso una grande quantità di acido solforoso, qualche traccia di solfo e molta acqua deposta sulle pareti sotto forma di rugiada; gli elementi dell'idrogeno solforato si combinano adunque con l'ossigeno dell'aria e formano acqua ed acido solforoso. Quanto allo zolfo esso non è altro, a mio parere, che un prodotto secondario risultante dall'azione dell'acqua e dell'acido solforoso sull'idrogeno solforato ancora indecomposto, poichè si sa bene che il semplice contatto di queste tre sostanze dà luogo alla formazione di acqua e ad un deposito di solfo. Bisogna adunque considerare nel fenomeno in questione due azioni ben distinte: quella diretta, esercitata dal carbone ardente sull'idrogeno e sullo zolfo del gas di fronte all'ossi-

geno atmosferico per cui si genera acqua ed acido solforoso; quella secondaria esplicata da questi primi prodotti sul gas ancora indecomposto da cui risulta una nuova precipitazione di acqua ed un deposito di solfo. Così vicino al corpo che brucia il fumo consta di vapore acqueo e più lontano di vapore acqueo commisto a solfo estremamente suddiviso.

Occorreva pertanto indagare di qual natura fosse l'azione esercitata dal carbone incandescente. Ho introdotta nel matraccio una bacchetta di vetro riscaldata fino al rosso. Non avviene alcuna reazione fra gli elementi dei due gas, il che prova in maniera decisiva che il calore non è la causa unica del fenomeno. D'altra parte il ferro metallico e quasi tutti i suoi composti naturali, il ferro oligisto, il ferro titanifero, la stessa pirite, sostituiti alla bacchetta di vetro, si comportano precisamente come il carbone. Al contrario il rame, lo zinco, l'antimonio non hanno prodotto nè vapor d'acqua, nè acido solforoso, qualunque fosse la temperatura a cui erano stati portati prima di introdurli nel miscuglio di aria atmosferica ed idrogeno solforato; questi metalli si ricoprono tuttavia, come il ferro, di un leggero strato di solfuro e dal lato chimico si comportano nella stessa maniera. D'altro canto abbiamo visto che la pirite ed il carbone, senza combinarsi con gli elementi dell'idrogeno solforato, eccitano tuttavia la reazione di questi elementi con l'ossigeno atmosferico.

Dopo queste esperienze e molte altre che qui sarebbe troppo lungo descrivere, ritengo che il fenomeno che ci interessa debba porsi nella classe, già così estesa, di quelle azioni chimiche la cui origine è tuttora avvolta nell'oscurità; azioni che Berzelius ha riunite, in questi ultimi tempi, sotto la denominazione generica di forze catalitiche.

Il ferro ed il carbone sono rispetto alla miscela di aria atmosferica e di idrogeno solforato, ciò che è la spugna di platino rispetto alla miscela di ossigeno e di idrogeno, ovvero l'argento alla acqua assigenata, il fermento allo zucchero.

L'azione del ferro e dei suoi composti mi hanno fatto supporre che le lave vulcaniche ed altri corpi ferruginosi potrebbero comportarsi nello stesso modo. Infatti avendo tentata l'esperienza con parecchie specie di lave del Vesuvio e delle solfatare, ebbi la sod-

disfazione di vedere avverate le mie previsioni: dirò anzi che il risultato sorpassò la mia attesa, poichè ho trovato delle lave basaltiche che agiscono con energia superiore a quelle del ferro e del carbone. Dopo ciò è evidente che le lave esistenti nelle cavità sotterranee delle solfatare e dei vulcani analoghi, possedendo la temperatura elevata dell'interno e trovandosi nello stesso tempo a contatto dell'aria atmosferica e delle ascendenti correnti di idrogeno solforato, devono necessariamente reagire su questo gas, come nella nostra esperienza, produrre cioè del vapor d'acqua e dello acido solforoso e quindi delle nubi composte di vapor acqueo e di zolfo estremamente diviso. Secondo ogni probabilità è in tal modo che prendono origine anzitutto le fumarole e successivamente la grande quantità di zolfo che esiste in tutte le parti del suolo traversato più o meno direttamente da queste correnti continue di sostanze gasose.

Si comprende così come i prodotti formatisi per azione delle lave sopra i gas da cui queste sono circondate, generino i solfati semplici o composti che trovansi così abbondantemente nel piano delle solfatare. Infatti l'acido solforoso deve lentamente decomporre le lave e combinarsi con gli ossidi metallici che queste contengono, in modo da produrre dei solfiti che a poco a poco assorbendo l'ossigeno atmosferico si convertono in solfati.

L'idrogeno solforato e la lava, all'elevata temperatura in cui trovansi, sono i soli corpi che per la loro presenza simultanea reagiscono con gli elementi dell'aria atmosferica? Ciò non mi pare molto probabile ed io invece ritengo che si devono trovare esempi di un'azione del tutto analoga in qualche altra sostanza e nello acido cloridrico che si svolge continuamente dal Vesuvio e dai vulcani in piena attività; da ciò senza dubbio la formazione dell'acido nitrico, dei nitrati, del cloruro ammonico, sostanze così comuni a rinvenirsi in natura, ma così difficili a formarsi nel laboratorio del chimico per la diretta combinazione dei risspettivi elementi. E' verso questo indirizzo che tenderanno pertanto le mie ulteriori ricerche ».

Osservazioni sulla memoria di G. I. Mulder "dell'acido nitrobenzoico" (*).

La composizione dell'acido nitrobenzoico offre un nuovo esempio dell'azione che l'acido nitrico esercita sopra un gran numero di sostanze organiche, le quali per l'azione ossidante dell'acido nitrico perdono un equivalente d'idrogeno allo stato di acqua che viene rimpiazzato da AzO^4, val quanto dire dall'acido nitrico che ha perduto un equivalente di ossigeno. La costanza di così fatta relazione tra i corpi organici assoggettati all'azione dell'acido nitrico ed i prodotti che ne derivano mi pare che non abbia sino a questo momento attirato dalla parte de' chimici quell'attenzione che merita, perlochè all'occasione dell'acido nitrobenzoico scoperto dal sig. Mulder, mi permetterò di aggiungere qualche considerazione sulla natura di questo composto interessante, e di esporre una mia maniera di vedere sulla costituzione degli acidi dell'azoto.

E' noto che un gran numero di sostanze organiche si comportano coll'acido nitrico esattamente come fa l'acido benzoico: il corpo idrogenato perde un equivalente d'idrogeno, l'acido nitrico un equivalente e gli elementi che restano dell'uno si combinano con quelli dell'altro.

Ecco una serie di sostanze prodotte in virtù in questa reazione:

Corpi assoggettati all'esperienza	Prodotti che ne derivano
$C^{20}H^8$ Naftalina	$C^{20}H^7AzO^4$ Nitronaftalase
$C^{20}H^8$ Id.	$C^{20}H^6Az^2O^8$ Nitronaftalese
$C^{12}H^6$ Benzina	$C^{12}H^5AzO^4$ Nitrobenzide

(*) Antologia di Scienze Naturali, pubbl. da R. Piria e A. Scacchi, Vol. I, pag. 175. Napoli (1841).

Dai quali esempi chiaro appare che i composti derivati non differiscono dalle sostanze primitive, se non perchè contengono d'idrogeno in meno ed altrettanti equivalenti del corpo AzO^4 in più, talchè non si può fare a meno di vedere negli esempi citati un caso di sostituzione ordinaria: tutta la differenza è in ciò, che al posto dell'idrogeno, invece di un corpo semplice, trovasi una sostanza composta. Ma d'altra parte gli esempi di così fatta natura non sono del tutto nuovi in chimica organica, perocchè i radicali composti, che possiedono tutte le reazioni dei corpi semplici e che com'essi, contraggono combinazione diretta con altri corpi semplici, devono in molti casi entrare al posto di essi e sostituirli nelle chimiche combinazioni. Si tratta adunque di sapere se il composto AzO^4 denominato acido ipoazotico dai chimici francesi, è un radicale composto, ovvero un acido; come indica il suo nome.

Tutti i radicali composti differiscono dalle altre combinazioni chimiche: 1° perchè i loro elementi sono riuniti da forti affinità, in guisa che i composti di simil fatta resistono all'azione di molti agenti, che sogliono distruggere i composti di altra natura; 2° perchè non mai si combinano colle sostanze composte, ma sibbene co' corpi semplici, come se fossero essi stessi de' corpi elementari. L'acido iponitrico dal suo lato possiede ad un alto grado tali proprietà, e difatti di tutti i composti di azoto e ossigeno è il più stabile, perchè col riscaldamento tutti si trasformano in esso, il che prova che l'acido iponitrico resiste all'azione decomponente di quelle cause che distruggono le altre combinazioni di azoto ed ossigeno. D'altra parte si sa che questo corpo non contrae combinazione diretta nè cogli ossidi metallici, nè coll'acqua, come fanno gli ossiacidi ordinari; che anzi in contatto di questi corpi si decompone, quantunque questa decomposizione non è che apparente, come avrò l'occasione di dimostrare in prosieguo. Di fatti tutte le combinazioni di questo corpo si possono ridurre a de' composti ordinari analoghi a quelli che risultano dall'unione dei corpi semplici come il cloro, il bromo o piuttosto dei radicali composti come il cianogeno, con altri corpi semplici, come fa vedere la serie seguente:

AzO^4—	Radicale comp. analogo al cian.
$AzO^4 + O = AzO^4$—	Acido nitrico
$AzO^4 + H = AzO^3 + HO$—	Acido nitroso acquoso
$AzO^4 + M = AzO^3 + MO$—	Nitriti metallici
$AzO^4 + Ch$—	Acqua regia
$AzO^4 + S$—	Acido nitrosolf. di Pelouze

Niente adunque ripugna coll'ipotesi in cui il corpo impropriamente chiamato acido iponitrico è, riguardato come un vero radicale composto, analogo al cianogeno, al benzoile, al salicile ecc. Una volta ammessa questa teorica, tutte le reazioni dell'acido iponitrico e de' suoi derivati si spiegano con una semplità sorprendente. Il cloro, il bromo, il cianogeno si combinano tanto coll'ossigeno quanto coll'idrogeno producendo ognuno di essi un ossiacido ed un idracido; AzO^4 dal suo lato forma coll'ossigeno un ossiacido che è l'acido nitrico, coll'idrogeno un idracido che è l'acido nitroso acquoso. Si combina pure collo zolfo, col cloro e dà de' composti corrispondenti al solfuro ed al cloruro di cianogeno. Si unisce ancora ai metalli e produce de' composti analoghi ai sali aloidi chiamati impropriamente nitriti sinora. Allo stesso modo che i clorati ed i bromati si decompongono coll'azione del calore in ossigeno e cloruri o bromuri, i nitrati, che non si decompongono lasciando a nudo gli ossidi metallici, producono gas ossigeno e lasciano per residuo un nitrito. Il cloro, il bromo, il cianogeno in contatto d'una base disciolta nell'acqua dànno un clorato ed un cloruro, un bromato ed un bromuro, un cianato ed un cianuro; AzO^4 nelle stesse circostanze produce un nitrato, ed un nitrito che corrisponde ad un sale aloide ordinario. Dietro tutto questo è innegabile l'analogia che ravvicina l'acido iponitrico ai corpi alogeni, mentre forma de' composti della stessa natura che questi, e si comporta allo stesso modo reagendo sulle stesse sostanze. E non ho creduto andar lungi dal vero ammettendo che l'acido iponitrico può rimpiazzare un corpo semplice e particolarmente l'idrogeno dei corpi organici, mentre questa proprietà appartiene al cloro, al bromo e probabilmente ancora al cianogeno. Se ciò è, come pare estremamente probabile, nella nitronaftalase e nella

nitronaftalese non si può fare a meno di vedere la naftalina che à perduto uno o due equivalenti d'idrogeno ed acquistato uno o due equivalenti del radicale composto AzO^4. L'acido nitrobenzoico allora non è che dell'acido benzoico ordinario nel quale un equivalente d'idrogeno è rimpiazzato da questo stesso radicale composto.

Non sarà senza interesse a questo proposito il fare osservare che esiste un altro acido, il quale à coll'acido salicilico la stessa relazione che l'acido nitrobenzoico coll'acido benzoico. Difatti togliendo all'acido salicilico $C^{14}H^5O^5$ un equivalente d'idrogeno e mettendovi invece AzO^4, si cade sulla formola dell'acido indigotico $C^{14}H^4AzO^9$. L'acido salicilico sottomesso all'azione dell'acido nitrico concentrato, si trasforma in acido carbazotico, ed io non credo improbabile che coll'acido nitrico debole darebbe dell'acido indigotico; questo almeno ò creduto osservare agendo sopra una piccola quantità di acido salicilico, ma la facilità colla quale l'acido indigotico stesso si cambia in acido carbazotico mi à impedito di arrivare a risultamenti più decisivi.

Qualunque sia la confidenza che sembrano meritare queste vedute specolative, nondimeno molto resta ancora a fare per metterle al coverto da qualunque obiezione e per poterle adottare definitivamente. Nel pubblicarle non mi son proposto altro scopo che quello di presentare ai chimici un argomento interessante di ricerche, lusingato che forse vi sarà fra essi alcuno che rivolgerà la sua attenzione su questa serie di fatti, che la mia posizione non mi permette di approfondire.

Esame critico de' mezzi usati in farmacia per iscovrire la presenza del sublimato nel mercurio dolce, e per depurarlo (*).

Fra i composti medicinali che hanno in tutti i tempi attirata l'attenzione de' chimici e de' farmacisti, ve ne à pochi su cui tante ricerche siano state istituite, quanto il protocloruro di mercurio (mercurio dolce, calomelano ecc., delle farmacie). L'utile partito che la terapeutica à saputo tirare dall'impiego di questo preparato, giustifica sufficientemente il lodevole impegno col quale in diversi tempi si è travagliato ad investigare de' processi semplici e sicuri per ottenerlo, e de' mezzi per ispogliarlo da ogni impurezza e sopratutto dal sublimato o bicloruro di mercurio che suole accompagnarlo. Nondimeno comechè di molti utili trovati vada la chimica debitrice a coloro che di siffatte indagini si occuparono, questo argomento è tuttora lontano dall'essere esaurito, sicchè non poco resta da aggiungere, ma sopratutto molti errori da rettificare ed a quest'ultimo scopo è principalmente diretto questo travaglio.

Tutti coloro che han fatto de' saggi per accertarsi dello stato di purezza del protocloruro di mercurio ottenuto tanto per via di precipitazione, quanto per sublimazione, assicurano avervi mai sempre rinvenute delle quantità più o meno significanti di sublimato di cui riesce impossibile evitare la produzione, qualunque sia il processo seguito per prepararlo. Nondimeno siccome il proto-

---

(*) Antologia di Scienze Naturali, pubbl. da R. Piria e A. Scacchi, Vol. I, pag. 191. Napoli (1841).

cloruro di mercurio è insolubile nell'acqua, mentre il bicloruro vi si discioglie senza difficoltà, era naturale l'immaginare che trattando con acqua il protocloruro contaminato dal bicloruro, si arriverebbe a spogliarlo da ogni traccia di quest'ultimo, ma per quanto ragionevole fosse questa conclusione, si pretese non trovarla giustificata dall'esperienza, perlochè Henry figlio e poscia Iawel, sperando ottenere de' risultati più sodisfacenti, proposero di eseguire la sublimazione del mercurio dolce in guisa che i vapori di esso s'incontrano col vapore acquoso in un recipiente comune ove si condensano in polvere finissima unitamente all'acqua.

Il mercurio dolce preparato in tal guisa presenta l'aspetto di polvere finissima e tutto il sublimato disciolto resta nell'acqua. Non ostante la solubilità del sublimato, si pretese che le lavature con acqua semplice in qualunque maniera eseguite non bastano a dare un prodotto perfettamente puro, per la qual cosa alcuni chimici ammisero una combinazione chimica de' due cloruri, che l'acqua non basta a decomporre, e ad avvalorare così fatto errore grandemente contribuirono alcune esperienze, esatte a dire il vero, ma non sempre bene interpretate, eseguite per la prima volta da Pettenkofer e poscia confirmate da Pfaff, i quali trattando a caldo del mercurio dolce con una soluzione acquosa di sale ammoniaco ottennero delle quantità notevoli di sublimato; e d'allora in poi si ritenne come verità dimostrata che il solo mezzo col quale si può riescire a depurare il protocloruro di mercurio dalle ultime tracce di bicloruro, consiste a lavarlo con una soluzione acquosa di sale ammoniaco, il quale si combina col sublimato per formare il sale di Alembroth solubilissimo nell'acqua, e per conseguenza molto più facile a separare del sublimato.

Si conobbe in prosieguo che il sublimato ottenuto nel trattamento del mercurio dolce col sale ammoniaco non esiste bello e formato, ma proviene dalla decomposizione del protocloruro di mercurio in bicloruro e mercurio metallico. Comechè le sperienze di Pettenkofer e di Pfaff fossero sate per tal modo ridotte al loro giusto valore, nondimeno restò nelle farmacie l'uso di lavare il mercurio dolce col sale ammoniaco. E questa pratica sembrò pienamente giustificata da alcune sperienze che Cassola fece conoscere nel 1825 colle quali si sforza dimostrare che il mercurio dolce contiene del sublimato allo stato di chimica combinazione, che si ar-

riva a separare completamente col sale ammoniaco. Le principali ragioni su cui si fonda per appoggiare la sua maniera di vedere sono le seguenti:

Il mercurio à due ossidi l'uno nero, l'altro rosso: dovrebbe ottenersi costantemente il primo trattando il protocloruro di mercurio con una concentrata soluzione di potassa caustica, al contrario si produce il secondo quando invece si agisce sul bicloruro: un miscuglio de' due deve dare un prodotto misto che manifesta al tempo stesso il colore del protossido e quello del biossido. Intanto distendendo sopra una lista di carta bianca del mercurio dolce umettato con acqua e facendovi cader sopra una goccia di potassa caustica in soluzione concentrata, si ottiene all'istante medesimo una macchia di color rosso-bruno che passa immediatamente al nero e conserva un'aureola rossastra sui bordi, che egli crede prodotta dal sublimato esistente. Al contrario se si lava il mercurio dolce delle farmacie con una soluzione di sale ammoniaco e quindi si saggia nella maniera anzidetta, se ne ottiene una macchia di un nero puro e senza mescolanza di tinta gialla. Quest'esperienza comparativa eseguita sul protocloruro di mercurio pare non ammettere replica in favore dell'opinione di quelli che riguardano siffatti fenomeni di coloramento, come dipendenti dalla presenza o assenza del sublimato corrosivo, perlochè mi prese vaghezza di ripetere queste sperienze e dopo pochi saggi, formatami tutt'altra idea sulla natura di questi fenomeni mi vidi condotto a de' risultamenti ben diversi da quelli che mi attendeva sul cominciare.

Il mercurio dolce di cui principalmente mi sono servito nel corso di queste ricerche venne ottenuto per doppia scomposizione col metodo di Scheele, senza trascurare nessuna delle precauzioni necessarie ad evitare la formazione del sottonitrato di mercurio. Il precipitato ottenuto venne lungamente lavato sopra un filtro con acqua pura, sinchè le lozioni non intorbidavano la soluzione di nitrato d'argento, quindi ancor umido fu sottomesso ai seguenti saggi:

1° - Un poco di questo protocloruro disteso sopra una lista di carta bianca e saggiato colla potassa caustica in soluzione concentrata acquistò un color rossastro manifestissimo nel primo istante del contatto e poscia divenuto nero nel mezzo lasciò un cerchietto giallo intorno la macchia nera.

2° - Un'altra porzione del composto lavato con una soluzione di sale ammoniaco, poscia con acqua pura ed esplorata come il precedente, produsse una macchia nerissima all'istante senza manifestare indizio di altro coloramento.

3° - La soluzione di sale ammoniaco colla quale era stato lavato il protocloruro dell'esperienza precedente, non fu menomamente alterata nè dalla potassa caustica aggiunta in grande eccesso, nè dall'idrogeno solforato, dal che è chiaro che non conteneva traccia di sublimato.

Per osservare intanto qual cambiamento aveva sofferto il calomelano assoggettato a questa esperienza, lo gittai sopra a un filtro dopo d'averlo trattato a freddo con una soluzione acquosa di sale ammoniaco e continuai a lavarlo con acqua distillata per ispogliarlo del sale ammoniaco che ancora vi aderiva, e saggiando il composto in varie epoche colla potassa caustica, mi accertai che dopo il nono lavacro circa la macchia cagionatavi dalla potassa appariva di un nero bordo tendente manifestamente al giallo, e questo colore diventava più discernibile a misura che il precipitato veniva ulteriormente lavato. Finalmente quando le acque di lavacro non esercitavano reazione sensibile sul nitrato d'argento, il mercurio dolce dava colla potassa una macchia nera gialla ne' bordi senza conservare indizio dell'azione prodotta dal sale ammoniaco.

Questa prima serie di fatti mentre dimostra che il sale ammoniaco niente toglie al mercurio dolce, quando sia stato precedentemente ben lavato, mi somministrava un forte argomento per sospettare che la differenza del colore cagionatovi dalla potassa potesse dipendere dalla presenza o dall'assenza di tracce incalcolabili di sale ammoniaco. Le esperienze che intrapresi partendo da questa ipotesi, non fecero che confirmarmi nell'idea preconcepita. Perlochè, avendo saggiato con la potassa comparativamente del mercurio dolce del tutto puro dopo d'averlo mescolato con qualche goccia di sale ammoniaco in soluzione, mi riuscì d'ottenerne a volontà una macchia rossastra sui bordi, ovvero perfettamente nera. E quest'ultimo coloramento dimostrava costantemente col mercurio dolce che conteneva delle tracce piccolissime del sale ammoniacale, perilchè non è da meravigliare se il mercurio dolce

lavato con sale ammoniaco dà in contatto della potassa una macchia nerissima anche dopo di essere stato per più volte di seguito lavato con acqua pura, o se riacquista la proprietà di produrre una macchia di color nero rossastro a misura che si continua a lavarlo e si depura con tal mezzo da tutto il sale ammoniaco che vi rimane aderente.

Tutte queste esperienze ripetute un gran numero di volte diedero costantemente risultamenti identici da non lasciare il menomo dubbio sulla verità di queste singolari reazioni. Nondimeno desiderando allontanare ogni specie di incertezza, cominciai a ripetere queste stesse sperienze sopra del sublimato corrosivo e fui sorpreso in osservare che in tal caso i risultamenti ottenuti erano affatto conformi a quelli dell'esperienze diggià riferite in cui mi sono servito di mercurio dolce perfettamente puro. Il miscuglio de' due cloruri di mercurio acquistava in contatto della potassa un color nero più o meno rossastro secondo la maggiore o minore proporzione di sublimato aggiuntovi, e questo stesso miscuglio dava una macchia nerissima colla potassa non appena veniva mescolato con un poco di sale ammoniaco.

Dal detto sin qui nasce come conseguenza immediata che il mercurio dolce, il più puro dà, con la potassa caustica un precipitato di color nero rossastro e perciò questo fenomeno non dice niente in favore dell'ipotesi secondo la quale il mercurio dolce ordinario è riguardato come un miscuglio di protocloruro e bicloruro di mercurio. La cagione di questo fenomeno è la poca stabilità dell'ossido nero di mercurio il quale nell'atto stesso in cui si rende libero si scompone parzialmente in mercurio metallico e in biossido di mercurio che comunica alla macchia una tinta rossastra.

D'altra parte quando dalla scomposizione del protocloruro di mercurio in contatto della potassa si forma un poco di ossido rosso di mercurio questo composto si trova convertito in amiduro o cloroamiduro di mercurio (precipitato bianco) in presenza dell'ammoniaca che nasce dalla reazione della potassa sul sale ammoniaco. Egli è chiaro perciò che la piccola quantità di precipitato bianco prodotto resta mascherato dalla grande quantità di protossido di mercurio che è nero.

Per non lasciare nulla d'indeterminato ho voluto assoggettare

questa congettura all'esperienza ed ho trovato, conformemente a quello che aveva pensato, che trattando con una soluzione di sale ammoniaco il precipitato nero che si à facendo reagire la potassa caustica sul protocloruro di mercurio che rinchiude tracce di sale ammoniaco, s'ottiene nella soluzione una quantità sensibile di precipitato bianco, che si può agevolmente precipitare mediante la potassa caustica aggiunta in leggiero eccesso.

Cenno sulla fabbricazione delle candele steariche (*).

La grande estensione che à presa in questi ultimi anni la fabbricazione delle candele steariche in tutti i paesi inciviliti di Europa, è giustificata abbastanza dall'utilità di questo ingegnoso trovato, e d'altra parte non può non eccitare, massime nelle persone estranee alle conoscenze di chimica industriale, la giusta curiosità di sapere di qual materiale si fa uso e di quale processo per ricavare la sostanza con cui si fabbricano le candele steariche, le quali riuniscono tutti i vantaggi delle candele di cera e si vendono a miglior conto. Perlochè crediamo che non sarà discaro ai lettori della nostra *Antologia*, di trovarvi un breve cenno sui particolari di cotal genere d'industria, tanto più che su questo argomento, per quanto almeno è a nostra conoscenza, non si sono pubblicate sinora che delle notizie molto vaghe e spesso ancora inesatte.

Per ben comprendere lo scopo a cui mirano le operazioni che descriverò in prosieguo, fa mestieri pria di tutto conoscere che tutte le sostanze di origine organica sono dei miscugli naturali di alcuni composti salini formati da certi acidi organici (acido stearico, acido margarico, acido oleico) combinati con una base organica anch'essa, che viene denominata *glicerina*. Trattando con una base minerale p. e. colla potassa, colla calce questi stearati, margarati ed oleati di glicerina, conosciuti ancora colle denominazioni empiriche di *stearina*, *margarina* ed *oleina*, l'acido organico si combina colla base minerale e la glicerina resta separata.

(*) Antologia di Scienze Naturali, pubbl. da R. Piria e A. Scacchi, Vol. I, pag. 242. Napoli (1841).

Questo stesso è il processo che s'impiega nella fabbricazione del sapone, che non è altra cosa che un miscuglio di margarato ed oleato di potassa o di soda prodotto dalla reazione dell'alcali sull'olio comune. E per siffatto motivo la scomposizione delle sostanze grasse per mezzo di una base minerale chiamasi *saponificazione,* e *sapone* il prodotto che ne risulta. Il sapone poi si dice di potassa, di soda, di calce, di piombo a seconda che contiene l'una o l'altra di queste basi in combinazione.

Allorquando sopra un sapone qualunque si versa un acido energico, come l'acido solforico, quest'ultimo si combina colla base minerale contenuta nel sapone, separandone gli acidi grassi. Premesse queste nozioni, si vede chiaramente che è sempre possibile di ottenere gli acidi stearico ed oleico da una sostanza grassa qualunque, saponificandola dapprima con una base minerale. e decomponendo poscia il sapone che ne risulta, coll'aiuto di un acido.

Le candele steariche si compongono di un miscuglio di acido stearico e margarico; per preparare adunque questi acidi fa mestieri ricorrere a quelle sostanze che contengono della stearina e della margarina. Il sego di bue, ovvero di montone è preferito a tutti gli altri grassi, non solo perchè si à a miglior conto, ma altresì perchè contiene maggior quantità di stearina e di margarina, e per conseguenza minor quantità di oleina della più parte delle materie grasse conosciute.

La saponificazione del sego si effettuisce colla calce, e la scomposizione del sapone coll'acido solforico, che sotto il rapporto dell'economia convengono meglio di qualunque altro acido e di qualunque altra base minerale. Per la qual cosa i principali agenti che s'impiegano alla fabbricazione delle candele steariche sono al numero di tre, il sego, la calce, l'acido solforico.

Le principali operazioni a cui il sego viene successivamente assoggettato si riducono alle seguenti:

1º Saponificazione del sego.

2º Scomposizione del sapone coll'acido solforico.

3º Separazione dell'acido oleico.

4º Modellamento delle candele.

5º Imbianchimento e pulimento delle candele.

Passiamo a descrivere in particolare ognuna di queste operazioni.

Saponificazione. — Lo scopo della saponificazione è come ho detto più sopra di distruggere le combinazioni degli acidi grassi colla glicerina, mediante una base minerale energica per formare dei nuovi sali facili ad iscomporre.

Essendo il sego un miscuglio di stearina, margarina, ed oleina, si comprende che scomponendo questa sostanza mediante la calce, si ottiene della glicerina che resta disciolta nell'acqua necessaria a questa operazione, ed un sapone di calce composto di acido stearico, margarico ed oleico combinati colla calce allo stato di stearato, margarato ed oleato, insolubili nell'acqua e facili perciò a separare dal liquido che contiene la glicerina.

Oltre al sego ed alla calce è necessaria una certa quantità di acqua per favorire la reazione. 1000 Chilogrammi di sego (che è la quantità comunemente impiegata per ciascuna operazione nelle grandi fabbriche) richiedono 2000 Chilogrammi di acqua e 140 ch. di calce. S'introducono successivamente queste tre sostanze in vasche di forma cilindrica o leggermente conica. Supponendo che si operi sulle quantità di sopra indicate e che si abbiano due di queste vasche in attività, ciascuna di esse deve avere Om. 75 di raggio e Im. 20 di altezza; il che corrisponde ad una capacità di circa 1670 litri. Il miscuglio viene riscaldato mediante un getto continuo di vapore che arriva al fondo della vasca mediante un tubo di piombo, ed eleva man mano la temperatura delle materie sino al calore dell'acqua bollente.

Affinchè succeda bene e rapidamente la combinazione della calce cogli acidi grassi, fa mestieri agitare senza interruzione le sostanze non appena il sego entra in fusione. Quest'operazione viene eseguita con un agitatore mosso ordinariamente a braccio d'uomo.

Scomposizione del sapone. — Allorchè tutto il sego trovasi completamente saponificato si decanta il liquido che tiene in soluzione la glicerina, si raccoglie il sapone di calce prodotto e si passa in una seconda vasca, ove viene scomposto con l'acido solforico allungato, che mette in libertà gli acidi grassi, combinandosi colla calce per formare solfato di calce. Questa vasca à la stessa forma

e le stesse dimensioni di quella che ha servito alla saponificazione del sego: ne differisce soltanto perchè nella sua parte media è munita di un rubinetto che serve per decantare gli acidi grassi ottenuti. Nelle proporzioni indicate i 140 chilogrammi di calce adoperati per la saponificazione di 1000 ch. di sego, richiedono per essere completamente neutralizzati 235 ch. di acido solforico a 66, allungato con venti volte il proprio volume di acqua.

Il sapone di calce viene triturato prima d'essere trattato coll'acido solforico, e per favorire la reazione delle materie, si riscalda il miscuglio facendovi arrivare un getto di vapore mediante un tubo di piombo, e si agita continuamente la massa. Gli acidi grassi a misura che si separano si radunano alla superficie del liquido, il solfato di calce al contrario si depone in fondo della vasca, in guisa che i primi si possono agevolmente separare da tutto il rimanente con una semplice decantazione. Per la totale scomposizione del sapone occorrono circa tre ore, dopo di che si apre il robinetto e si fanno calare gli acidi fusi in un'altra vasca situata inferiormente alla prima nella quale vengono di nuovo agitati coll'acido solforico allungato. L'oggetto di questo secondo trattamento è quello di scomporre qualche traccia di sapone che avrebbe potuto sfuggire all'azione dell'acido nel primo trattamento.

Separazione dell'acido oleico. — Terminata l'operazione, si fanno colare gli acidi fusi in istampi di latta, ove raffreddandosi si solidificano e se ne ritirano in pani di forma parallelepipeda. Questi pani, come si comprende di leggieri sono un miscuglio di acido stearico, margarico ed oleico. I due primi sono solidi alla temperatura ordinaria, fusibili tra 60° e 70°, cristallizzabili, perfettamente bianchi e privi di qualunque odore; al contrario l'acido oleico è liquido alla temperatura ordinaria, di color giallastro e dotato di un odor rancido molto disgustoso. Dietro questi caratteri gli acidi stearico e margarico sono i soli che possono servire alla fabbricazione delle candele mentre essi soli presentano la bianchezza, la solidità perfetta e l'assenza di qualunque odore disagradevole ricercato: per la qual cosa fa mestieri separarne completamente l'acido oleico, la presenza del quale comunicherebbe al miscuglio qualità del tutto opposte.

Per operare questa separazione, si riducono dapprima in piccoli pezzi gli acidi grassi solidificati, mediante un coltello meccanico, indi si avvolgono in una tela e si sottopongono all'azione della pressa a freddo: l'acido oleico essendo liquido alla temperatura ordinaria, si separa in tal modo per la maggior parte dalle sostanze solide, tuttavia una piccola porzione vi rimane ancora aderente e per isbarazzarsi da quest'ultima è d'uopo comprimere fortemente la massa con una pressa a caldo. L'acido oleico acquista col riscaldamento maggiore fluidità e quindi più facilmente si separa dagli acidi solidi, di cui a dire il vero una piccola porzione passa disciolta nell'acido oleico. Gli acidi stearico e margarico così ottenuti sono bianchissimi, privi affatto di odore; e per averli del tutto esenti da sostanze straniere, non resta che lavarli di nuovo coll'acido solforico allungato e quindi a più riprese coll'acqua calda, che toglie alla massa le ultime vestigia di acido solforico che potrebbero ancora rimanervi.

La massa solida in tale stato è però molto friabile ed à grandissima tendenza a cristallizzare. Per ovviare a così fatto inconveniente è duopo fonderla di nuovo e mescolarla con un decimo del suo peso di cera, la quale le comunica il grado di consistenza necessaria e le impedisce di cristallizzare pel raffreddamento. La mescolanza degli acidi grassi colla cera si fa in una caldaia di rame foderato di argento nell'interno. Questa caldaia è munita di un doppio fondo in cui si fa arrivare il vapore acquoso che serve a comunicarle il grado di calore necessario alla fusione delle sostanze. L'argento di cui è rivestita serve ad impedire il contatto fra gli acidi grassi ed il rame, che vi si scioglierebbe in piccola quantità e comunicherebbe alle candele una tinta verde.

Modellamento delle candele. — Dopo avere così preparato il materiale necessario alla fabbricazione delle candele, non resta che colarlo in istampi aventi la forma e le dimensioni delle candele ordinarie. Questi stampi sono formati di una lega composta di $^1/_3$ di stagno e di $^2/_3$ di piombo; nella parte superiore si terminano in imbuto, il quale agevola l'introduzione del materiale fuso. Lungo l'asse si fissa il lucignuolo tanto dalla parte superiore che dalla parte inferiore, e vi si versa di poi la sostanza fusa per ritirarla solidificata dopo il completo raffreddamento.

Imbianchimento e pulimento. — Per fare acquistare alle candele maggiore bianchezza, si espongono all'azione alternativa della luce e dell'umidità sopra una terrazza, ove si abbandonano per qualche tempo. La miglior maniera di renderne eguale e del tutto levigata la superficie è quella di stroppicciarle con una tela umettata coll'alcoole ordinario.

I lucignuoli delle candele stearicbe si fanno di fili di cotone intrecciati e non già ritorti come quelli delle candele ordinarie di sego o di cera. Prima di adoperarli s'imbevono in una soluzione di acido borico e si fanno seccare. L'acido borico ha per oggetto di scomporre qualche traccia di solfato di calce che rimane sempre mescolato cogli acidi grassi e che riunendosi intorno al lucignuolo, gli impedirebbe di ardere liberamente: si forma in tal caso del borato di calce che è un sale fusibilissimo, e che per tal motivo viene aspirato dall'azione capillare del lucignolo unitamente agli acidi grassi fusi dal calore della fiamma.

La quantità di acidi solidi che si ricava dal sego varia secondo la natura dello stesso: il sego di capra ne dà più di qualunque altro, perchè contiene maggior quantità di stearina di tutti gli altri grassi animali. Il sego di bue comunemente adoperato può dare 45 per cento circa di acidi solidi proprii alla fabbricazione delle candele steariche.

Sulla nitrosalicide e sull'acido carbazotico (*).

Riscaldando coll'acido nitrico allungato dell'idruro di salicile si manifesta una vivissima effervescenza accompagnata da sviluppo di vapori nitrosi; nel tempo stesso l'idruro di salicile diviene più denso e cade in fondo del liquore acido, laddove dapprima vi galleggiava. Se in tale stato si abbandona il tutto a sè stesso, col raffreddamento tutta la parte oleosa si solidifica in una massa gialla cristallina, che è la nitrosalicide impura. Disciogliendo questo prodotto nell'alcool bollente col raffreddamento del liquido si cristallizza la nitrosalicide in aghi gialli e lucenti.

La nitrosalicide è di color giallo oro, di sapore acre e astringente poco solubile nell'acqua, solubilissima nell'alcoole. In contatto degli alcali acquista un color rosso di sangue.

Per la composizione di questa sostanza ò trovato che 0g,300 della stessa pura danno colla combustione in contatto dell'ossido di rame 0,086 acqua, 0,547 acido carbonico, e che dall'altra parte 0,286 di nitrosalicide producono 20 centimetri cubi di gas azoto saturato di umidità e misurato alla temperatura di 8° e sotto la pressione di $0^m,7735$.

Donde si deduce la formula $C^{14}H^5AzO^8 = C^{14}H^5O^4 + AzO^4$, e però la nitrosalicide rappresenta un composto binario di due radicali composti, il salicile e l'acido iponitrico [1].

(*) Antologia di Scienze Naturali, pubbl. da R. Piria e A. Scacchi, Vol. I, pag. 365-374. Napoli (1841).

[1] Nel II fascicolo di questo giornale, p. 177, ho esposti i motivi che mi hanno indotto a riguardare l'acido iponitrico dei chimici francesi come un radicale composto.

		Calcolo	*Esperienza*
C^{14}	1070,2	50,7	50,45
H^{5}	62,4	3,0	3,18
Az	177,0	8,4	8,63
O^{8}	800,0	37,9	37,74
	2109,6	100,0	100,00

Prolungando la reazione dell'acido nitrico sull'idruro di salicile sinchè la nitrosalicide primamente formata sia totalmente disciolta nel liquore acido, e cessato lo sviluppo de' vapori rossi, si ottiene col raffreddamento della soluzione un corpo di color giallo puro, cristallizzato in larghe lamine di figura triangolare. Un minuto esame de' caratteri di questa sostanza mi ha condotto a conchiudere che è del tutto identica coll'acido carbazotico o nitropicrico che si ottiene trattando l'indaco coll'acido nitrico concentrato. Difatti la sostanza in quistione è come l'acido carbazotico, gialla di sapore amarissimo, poco solubile nell'acqua, solubilissima nell'alcoole. Riscaldata con una soluzione acquosa di potassa caustica, acquista da prima un color rosso di sangue, che imbrunisce a misura che si continua a riscaldare e nel tempo stesso sviluppasi gran quantità d'ammoniaca. La soluzione di questa sostanza è gialla, e tinge dello stesso colore ed indelebilmente la pelle. Versata nella soluzione di un sale di potassa vi produce un precipitato giallo e cristallino, che ha tutti i caratteri del carbazotato di potassa. Comechè l'insieme di questi caratteri fosse sufficiente a stabilire l'identità del nuovo prodotto coll'acido carbazotico, pure per allontanare ogni incertezza ho voluto farne alcune analisi, di cui passo a rapportare i risultamenti.

I. 0g,400 di materia àn prodotto 0,057 acqua e 0,465 acido carbonico.

II. 0g,800 di materia àn dato, 0,108 acqua e 0,930 acido carbonico.

III. 0g,435 di sotanza àn dato 0,060 acqua e 0,500 acido carbonico.

Per l'azoto in un'esperienza da 0,350 di materia ò ottenuto

58 centimetri cubici di gas umido alla temperatura di 15° e sotto la pressione di $0^m,762$.

In un'altra esperienza eseguita sopra 0g,208 di materia si son prodotti 31 centim. cubici di gas umido a 5° e $0^m,762$.

Il primo risultamento conduce a 18,6, per 100 di azoto, il secondo a 18,45; la media di questi due numeri è 18,53.

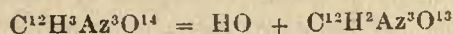
Traducendo tutti questi dati in centesimi, si avrà per la composizione del corpo sottoposto all'analisi:

	I.	II.	III.
Carbonio	32,16	32,16	31,80
Idrogeno	1,58	1,49	1,53
Azoto	18,53	18,53	18,53
Ossigeno	47,73	47,82	48,14
	100,00	100,00	100,00

Questi numeri si accordano per quanto è sperabile, con quelli trovati da Dumas per la composizione dell'acido preparato coll'indaco. L'analisi di questo chimico à dato:

Carbonio	31,8
Idrogeno	1,4
Azoto	18,4
Ossigeno	48,3
	100,0

dond'egli dedusse la formola:

$$C^{12}H^3Az^3O^{14} = HO + C^{12}H^2Az^3O^{13}$$

la quale per 100 parti di materia darebbe:

C^{12}	917,28	31,8
H^3	37,44	1,3
Az^3	531,12	18,4
O^{14}	1400,00	48,5
	2885,00	100,0

Ho voluto ancora determinare coll'esperienza il numero equivalente di questo acido, e ciò mi pareva tanto più importante che per quanto io so, non era stato ancora eseguito nè da Dumas nè da altri sull'acido ricavato dall'indaco. Per conseguire tale intendimento ò preferito il carbazotato di barite a tutti gli altri, per la grande tendenza che à a cristallizzare e per la facilità con cui si produce. Basta difatti versare dell'acqua di barite in una soluzione bollente di acido carbazotico fintanto che il precipitato prodotto dal contatto dei due liquidi cessi di ridisciogliersi coll'agitazione. Arrestandosi a quest'epoca e filtrando il liquido ancor caldo, si otterrà col raffreddamento di esso del carbazotato di barite superbamente cristallizzato in lunghi prismi di color giallo, che contengono molt'acqua di cristallizzazione.

Il carbazotato di barite così ottenuto è giallo, solubilissimo nell'acqua colla quale forma una soluzione gialla che tinge la pelle. Tale soluzione trattata coll'acido nitrico abbandona l'acido carbazotico cristallizzato, coll'acqua di barite dà un precipitato, che probabilmente è un sale basico. Riscaldato in un piccolo tubo di vetro sopra una lampada ad alcool, produce una violentissima esplosione, e lascia un leggiero residuo di carbone.

Per determinare la composizione di questo sale, ne scomposi una quantità conosciuta, versandovi sopra dell'acido solforico concentrato, riscaldai il tutto al calor rovente in un crogiuolo di platino per volatizzare l'acido carbazotico separato e l'acido solforico eccedente, e finalmente pesai il solfato di barite rimasto.

Avendo trattato a questo modo una quantità di carbazotato di barite precedentemente disseccato e corrispondente a 0g,667, ne ottenni per residuo 0,258 di solfato di barite bianchissimo.

Il risultamento di queste esperienze si confonde con quello che indicherebbe la formola di $BaO + C^{12}H^{3}Az^{3}O^{13}$:

		Calcolo	*Esperienza*
$C^{12}H^{3}Az^{3}O^{13}$	= 2773,36	74,35	74,61
BaO	= 956,88	25,65	25,39

Dopo d'avere in così fatta guisa dimostrata l'identità dello acido ottenuto coll'idruro di salicile e quello preparato per mezzo

dell'indaco ò tentato altre esperienze nella lusinga di ottenere qualche schiarimento sulla natura di questo corpo per quanto singolare, altrettanto poco studiato sinoggi.

Braconnot afferma che la salicina trattata a caldo coll'acido nitrico concentrato, si converte in acido carbazotico ed in acido salicilico.

Dopo di essermi assicurato dell'esattezza di tale osservazione, e di aver trovato la composizione chimica dell'acido ottenuto colla salicina identico con quello che si prepara mediante l'indaco e l'idruro di salicile [1], cominciai a servirmi di tal processo per preparare l'acido sul quale ò eseguite le sperienze che vado a rapportare, mentre à sugli altri de' manifesti vantaggi sotto il rapporto della bontà del prodotto e dell'economia.

Le circostanze che accompagnano la produzione dell'acido carbazotico, le sue reazioni, e più ancora la proprietà che possiede di formare de' sali esplosivi condussero varî chimici a sospettare questo acido formato dalla combinazione dell'acido nitrico o nitroso con una sostanza organica; e tale congettura trova un grande appoggio nella composizione degli acidi solfovinico, solfometilico, solfoacetico, solfonaftalico, solfobenzoico, solfosaccarico ecc.; e sopratutto in quella dell'acido nitrobenzoico e nitrosaccarico. Per conoscere fino a qual punto questa ipotesi potea meritare la confidenza de' chimici, e per acquistare qualche indizio sulla natura degli elementi immediati di questa sostanza, risolsi di sottometterla all'azione dei corpi ossidanti, incoraggiato dalle brillanti scoperte fatte da Liebig e Vöhler sull'acido urico, e da' risultamenti che io stesso aveva ottenuto cimentando la salicina con questa classe di sostanze.

Tra tutti i corpi ossidanti stimai dovere accordare la preferenza al biossido di piombo, mentre essendo i sali di piombo insolubili per la maggior parte, mi sarebbe stato agevole, laddove alcuno se ne fosse formato, di separarlo dai prodotti dell'ossidazione della materia organica. E però aggiungendo del biossido di piombo a più riprese ad una soluzione bollente di acido carbazo-

---

(1) L'analisi n. 3 dell'acido carbazotico rapportata in principio di questa memoria venne eseguita sopra il prodotto dell'acido nitrico sulla salicina.

tico, osservai una viva effervescenza manifestarsi ad ogni aggiunzione del perossido metallico e svilupparsi gran quantità di acido carbonico. Perduta che ebbe il liquido la facoltà di fare effervescenza in contatto del corpo ossidante, lo filtrai ancor caldo e l'abbandonai ad un tranquillo raffreddamento, durante il quale si rapprese in una massa gialla di lunghi cristalli aricolari ed intralciati. Questi cristalli raccolti ed esaminati diligentemente, presentarono i caratteri seguenti:

Erano solubilissimi nell'acqua bollente, assai meno nell'acqua fredda e nell'alcool. Riscaldati abbandonavano dell'acqua, indi diventavano di color rosso-minio, finalmente producevano una forte detonazione depositando del carbone. Disciolti nell'acqua davano una soluzione gialla di sapore amaro e zuccherino al tempo stesso, che l'acido solforico precipitava in bianco, l'idrogeno solforato in nero. L'acido nitrico ne separava dell'acido carbazotico cristallizzato. L'associazione di tutti questi caratteri basta diggià per far comprendere a chicchessia che i componenti del sale in quistione sono l'ossido di piombo, l'acido carbazotico e l'acqua, e che d'altra parte questo nuovo composto differisce sotto tutti i rapporti dal carbazotato di piombo conosciuto, il quale è polveroso, insolubile, privo di ogni apparenza cristallina, e si prepara per doppia scomposizione col nitrato di piombo e con un carbazotato solubile. Se l'esame della reazione che il perossido di piombo esercita sull'acido carbazotico nulla di nuovo mi apprese sulla natura degli elementi immediati di quest'ultima sostanza, almeno l'analisi di questo nuovo sale mi condusse alla conoscenza della vera costituzione chimica dell'acido carbazotico ed a rettificare la formola ricevuta.

Le ricerche analitiche intraprese sul sale cristallizzato disseccato all'aria libera semplicemente, ed alla temperatura ordinaria, mi diedero i risultamenti che vado a riferire:

I. 0g,600 di materia produssero 0,435 di acido carbonico e 0,097 d'acqua.

II. 0,350 idem. diedero 35 cent. cub. di gas azoto umido misurato a 18° e 0^m,761.

III. 0,500 idem. diedero 50 cent. cub. di gas azoto umido alla temperatura e pressione mentovata.

IV. 0,716 idem. riscaldati in un crogiuolo di platino coll'acido solforico concentrato, lasciarono 0,292 di solfato di piombo bianchissimo.

V. 0,754 idem. trattati allo stesso metodo, lasciarono 0,309 di solfato di piombo egualmente bianco.

Calcolando su questi dati la composizione del sale cristallizzato si arriva alla formola bruta $PbO + C^{12}H^{6}Az^{3}O^{17}$ difatti:

		Calcolo	*Esperienza*	
C^{12}	917,3	19,8	20,06	
H^{6}	74,9	1,6	1,78	
Az^{3}	531,0	11,6	11,65	11,65
O^{17}	1700,0	36,8	36,36	
PbO	1394,5	30,2	30,14	30,00
	4617,8	100,00	100,00	

L'accordo non può essere più soddisfacente. Inoltre esponendo alla temperatura di 150° in una corrente di aria secca 3g,386 di sale cristallizzato, si ridussero a 3,020. Questa perdita equivale a 10,81 per cento, e corrisponde a 4 1/2 equivalenti di acqua. Si avrebbe per la composizione del sale cristallizzato:

		Calc.	*Esp.*
Sale anidro = $PbO + C^{12}H^{1}\ {}^{1}/_{2}Az^{3}O^{12}\ {}^{1}/_{2}$ =	4111,6	89,26	89,19
$4\ {}^{1}/_{2}$ eq. d'acqua . . . . =	506,2	10,74	10,81
	4617,8	100,00	100,00

Avendo abbandonato 1,063 di sale anidro sotto una campana di cristallo inumidita nell'interno e ripesato dopo due giorni, trovai tal quantità = 1,192. Lasciata per altre 24 ore nelle stesse circostanze e pesata di nuovo, non dimostrò ulteriore aumento.

Quest'esperienza mostra evidentemente che il sale desidratato nella maniera anzidetta, riprende in contatto dell'aria umida

esattamente la quantità di acqua che avea perduto col riscaldamento. Difatti partendo da questo dato sintetico, si trova che la composizione del sale cristallizzato è:

Sale anidro	89,17
Acqua assorbita	10,83
Sale cristallizzato . .	100,00

L'analisi avea dato:

Sale anidro	89,19
Acqua perduta	10,81
Sale cristallizzato . .	100,00

Quantunque il risultamento di questa esperienza potesse sembrare bastevole a stabilire la quantità di idrogeno e d'ossigeno che vi si contengono allo stato di acqua, pure se di questa sola determinazione mi fossi contentato, mi si avrebbe potuto obiettare che una porzione de' 4 $^1/_2$ equivalenti di acqua separata alla temperatura di 150°, potrebbe non esistere bella e formata, ma prodursi a spese degli elementi dell'acido organico sotto l'influenza di una temperatura elevata come accade col tartaro stibiato delle farmacie.

Perlochè, volendo risolvere la quistione d'una maniera decisiva, stimai indispensabile di arrivare agli stessi risultamenti, dopo di avere eliminata dalle mie esperienze l'azione alteratrice del calore. Sicchè per questa ragione non solo, ma ancora per accertarmi se di quest'acqua contenuta nel sale ve n'era una parte più fortemente ritenuta dell'altra, ò esposto una quantità conosciuta del sale cristallizzato sotto il voto pneumatico accanto ad una capsula piena di acido solforico concentrato. Avendo a capo di più giorni ripesata la sostanza, la trovai diminuita esattamente della stessa quantità che avrebbe perduta col riscaldamento a 150°, dietro l'esperienza rapportata di sopra. Difatti:

3,047 di sale cristallizzato trattati nella maniera descritta, diventarono 2,723 dopo lo spazio di 65 ore. Restando per altre 24 ore nelle stesse circostanze, non soffrirono altra alterazione.

Questo dato conduce alla composizione seguente:

Sale anidro	=	89,37
Acqua perduta	=	10,63
Sale cristallizzato. .	=	100,00

la quale differisce appena dalla composizione dedotta dall'esperienza eseguita alla temperatura di 150°.

Da tutto quello che precede si raccoglie che la formula razionale del carbazotato di piombo è $PbO. + C^{12}H^{1\,1/2}Az^{2}O^{12\,1/2} + 4^{1}/_{2}Aq$ e che per conseguenza per evitare le frazioni di equivalenti, bisognerà considerare l'acido carbazotico come un acido bibasico, raddoppiare la formula del sale di piombo, ed all'antica formola dell'acido carbazotico ammessa da Dumas $C^{1}H^{2}Az^{3}O^{13}$ sostituire la seguente $C^{2}H^{3}Az^{6}O^{25}$. Ciò ammesso le combinazioni di questo acido colle basi diventano:

$C^{2}4H^{3}Az^{6}O^{25} + 2HO$	Acido carbazotico cristallizzato
$C^{2}4H^{3}Az^{6}O^{25} + 2Ba0 + Aq.$	Sale di barite seccato 100°
$C^{2}4H^{3}Az^{6}O^{25} + 2PbO$	Sale di piombo anidro
$C^{2}4H^{3}Az^{6}O^{25} + 2PbO + P\ Aq.$	Idem cristallizzato.

Dei cambiamenti chimici di alcune materie organiche in seno de' corpi organizzati (*).

Fra le sostanze organiche finora esaminate ve ne ha di quelle che dotate di una composizione molto semplice e di reazioni ben caratterizzate, molto somigliano ai composti inorganici, con la sola differenza che dove i radicali di questi ultimi sono de' corpi semplici, quelli dei primi sono invece dei corpi composti. Le molecole dell'ossigeno, dell'idrogeno, del carbonio e dell'azoto, unite insieme secondo un certo ordine ed in date proporzioni, costituiscono dei gruppi molecolari, i quali tuttochè formati di materiali eterogenei, fanno ufficio di corpi semplici e tengono il posto di questi nelle chimiche combinazioni, onde il nome di *radicali composti* con cui sono conosciuti. Tali corpi combinati con l'ossigeno, con l'idrogeno, ovvero con altri radicali composti, riproducono nel regno organico tutte le maniere di combinazioni che si riscontrano nei composti minerali. Ond'è che con i soli quattro elementi già mentovati la natura organica compone radicali, basi salificabili, acidi, sali, e di più altri tipi di combinazioni che non hanno i corrispondenti nel regno inorganico.

Nondimeno i composti di tal natura non sono nè i più ovvii nè i più numerosi, e ben di rado occorrono ne' corpi organizzati vegetabili od animali. Per l'ordinario sono il prodotto della parziale decomposizione di sostanze più complicate, sottomesse all'azione

(*) Miscellanee di chimica, fisica e storia naturale. Pisa (1843) Anno I, parte 2ª, pag. 148.

alteratrice degli agenti chimici, i quali spiegando un'azione decomponente maggiore sulle parti riunite da debole affinità, risparmiano quelle che, essendo più stabili, oppongono maggior resistenza.

La più parte delle materie organiche destinate dalla natura a far parte degli organi vegetabili ed animali, ovvero a provvedere alla loro nutrizione, sono caratterizzate dal contenere un gran numero di molecole elementari, e dall'avere una singolare mobilità nelle loro parti, il che le dispone a decomporsi facilmente e per il concorso delle più lievi cagioni. Queste sostanze complesse risultano dalla combinazione d'altre di una costituzione più semplice, le quali si riuniscono nell'atto stesso che sono prodotte dagli esseri organizzati, e sono destinate a decomporsi più tardi per somministrare l'alimento necessario all'accrescimento delle loro parti. Così, a cagion d'esempio, nelle piante l'amido si accumula nelle cellule quando la vegetazione è in piena attività, per poscia trasformarsi in legno, quando prive le piante di parte verde, manca loro l'agente indispensabile all'assimilazione dell'acido carbonico e dell'acqua.

Con un meccanismo analogo provvede la natura alla nutrizione dell'embrione all'epoca del germogliamento: l'amido accumulato nei cotiledoni del seme si converte in legno, col quale la natura organica prepara al nuovo essere un'esistenza indipendente, e compone gli organi destinati a procacciargli l'alimento ne' materiali inorganici dell'atmosfera e del suolo.

L'amido, prima di convertirsi in legno, si trasforma in destrina ed in zucchero, le quali sostanze essendo solubilissime nell'acqua, vengono disciolte dal succo nutritivo e trasportate nei siti ove il tessuto vegetabile ha bisogno di svilupparsi. Ora questa metamorfosi dell'amido in destrina, in zucchero, ed in ultimo in legno, si fa in virtù di un cambiamento molecolare, talchè le quattro sostanze mentovate non differiscono nè per la natura, nè per la proporzione de' loro elementi, ma solo per le loro proprietà rispettive.

Queste metamorfosi sono per l'ordinario il prodotto di alcune azioni di contatto risvegliate dalla presenza di una sostanza chiamata « diastase » che opportunamente si sviluppa all'epoca del germogliamento, quando la natura ha bisogno d'impiegare i materiali accumulati nel seme sotto forma di amido alla costruzione degli organi della giovine pianta.

Vi ha de' semi che, invece d'amido, contengono altre sostanze particolari a ciascuna, le quali sono destinate a decomporsi alla epoca opportuna per provvedere lo zucchero onde la piantolina abbisogna. Allora altre materie di contatto si sviluppano o fermenti, i quali colla loro presenza eccitano la decomposizione delle prime; e i prodotti che ne risultano, sono dalla natura messi a profitto per somministrare alla pianta il necessario alimento. Nelle mandorle, a cagion d'esempio, non si scorge le menoma traccia di amido, ma invece vi ha dell'amigdalina, e la sinaptase vi tiene il posto della diastase. La sinaptase come prima è messa in contatto dell'amigdalina comincia immediatamente a decomporla, ed in ultimo tutta intiera la converte in essenza di mandorle amare, in acido formico, in acido idrocianico ed in zucchero. Analoga decomposizione provano ancora altre sostanze quando sono messe in contatto della sinaptase; e fra i prodotti della loro decomposizione figura costantemente lo zucchero, il quale evidentemente non ha altro oggetto che quello di somministrare alla pianta i materiali necessarii allo sviluppo delle sue parti, siccome appunto ha luogo ne' semi che contengono dell'amido. Ecco adunque come per vie diverse la natura raggiunge in ultimo sempre lo stesso scopo, vale a dire la produzione di un corpo qual'è lo zucchero isomero col legno, e trasformabile in legno per opera di un agente che induce un'alterazione nell'aggruppamento delle sue molecole.

Nello stato attuale delle nostre cognizioni il numero di fenomeni di questo genere è molto limitato: nulladimeno va sempre crescendo a misura che si moltiplicano le ricerche, e di già altre sostanze, per l'addietro credute affatto inerti, si sono aggiunte alle dianzi mentovate.

Risulta da alcune esperienze di cui da gran tempo mi sto occupando, che questi corpi sono destinati allo stesso oggetto che l'amigdalina e l'amido. La materia attiva cui è affidato l'incarico di siffatte metamorfosi è molto più diffusa che non si era creduto sinora, talchè invece di trovarne solamente nelle mandorle, ben di raro occorre incontrare de' semi che non ne contengono. Ho trovato di fatti che moltissimi semi spiegano una energica virtù decomponente, quando triturati con aqua sono messi in contatto di sostanze che si decompongono per l'azione dei fermenti. Questo

fatto chiaramente dimostra che l'assimilazione si compie con meccanismo analogo in tutti i vegetabili all'epoca del germogliamento: e che in ogni seme la natura ha messo un principio attivissimo che è l'agente principale dei cangiamenti chimici che prova la materia organica. Questo principio è di varia natura a seconda delle sostanze su cui deve esercitare la sua azione; però nei semi che contengono dell'amido si trova la diastase, in quelli che contengono amigdalina si trova la sinaptasi; l'una e l'altra sono destinate ad elaborare lo zucchero.

I fenomeni in esame non sono limitati all'amido ed all'amigdalina. Moltissime sostanze si incontrano ne' vegetabili, le quali in contatto della sinaptase o di altri fermenti si trasformano in zucchero: la salicina, la florizzina e probabilmente ancora la caffeina, la populina, l'orcina, l'olivina ed in generale le numerose sostanze caratteristiche di alcuni generi vegetabili che noi siamo abituati a riguardare si come di veruno interesse, sono dalla natura destinate ad uno scopo di gran lunga più importante che non c'immaginiamo, e strettamente collegato colla nutrizione delle piante da cui vengono elaborate. Per la qual cosa resta ancora uno studio importantissimo a fare, quello cioè di tutti questi principii prodotti dalla azione vitale di alcune piante. Bisognerebbe trovare ad ognuno di essi il fermento atto a decomporlo, e determinare con esperienze esatte la natura degli altri prodotti che risultano da tale decomposizione, oltre lo zucchero. Per tal modo si arriverebbe non solo a decomporre molti corpi organici ne' loro elementi immediati, ma eziandio a produrre artificialmente un gran numero di sostanze elaborate dalla natura. Un esame di tal natura ho io da più tempo cominciato sulla salicina.

In un altro articolo darò contezza dei risultati a cui sono giunto. Per ora ho creduto dovermi limitare alla pura esposizione di un piano generale di ricerche che mi sono proposto, e mostrare quanto larga sia la parte affidata dalla natura a queste azioni di contatto nella produzione delle metamorfosi organiche, e quanto ancora siamo lontani dall'averne misurata l'importanza.

Terminerò questo cenno con alcune considerazioni intorno alla metamorfosi delle materie organiche negli animali, le quali esaminate un po' addentro non presentano tutta quella differenza,

anzi quella opposizione che ci farebbe presumere l'antagonismo, forse troppo esagerato, ammesso dai chimici e dai fisiologi tra le funzioni dei due regni. Gli animali difatti prendono negli alimenti della fibrina, dell'albumina e della caseina: queste sostanze sono isomere e tutte in definitiva, si convertono in fibrina che è la base principale dei tessuti animali, dopo d'essere state nello stomaco disciolte e trasformate in chimo. Questa prima elaborazione è indispensabile, mentre senza di essa le parti solide degli alimenti non potrebbero essere assorbite e messe in circolazione. Essa somiglia interamente alla trasformazione dell'amido in destrina ed in zucchero che ha luogo nei vegetabili. L'amido è alla destrina ed allo zucchero quello che la fibrina, l'albumina coagulata ed in generale gli alimenti insolubili sono all'albumina od al prodotto liquido risultante dalla digestione stomacale. Lo scopo di entrambe queste metamorfosi è lo stesso sì ne' vegetabili che negli animali, vale a dire l'assimilazione della materia alimentare, ed a produrlo la natura impiega lo stesso meccanismo, cioè un'azione di contatto. Egli è noto difatti che gli agenti adoperati dalla natura a disciogliere gli alimenti nello stomaco sono l'acido idroclorico e la pepsina; sostanze che producono la stessa metamorfosi anche fuori dello stomaco. Per conseguenza negli animali la pepsina tiene il posto della diastase nei vegetabili: l'una e l'altra sono destinate a disciogliere la materia alimentare che più tardi deve convertirsi nei materiali di cui gli organi stessi sono formati.

Esistono adunque sì nei vegetabili che negli animali delle sostanze isomere con quelle che compongono i loro organi rispettivi, le quali per azione di alcuni fermenti che all'uopo si sviluppano, si trasformano le une nelle altre e finalmente passano a far parte de' tessuti organici. Queste sostanze nei vegetabili sono l'amido, la gomma, lo zucchero, composti come la più parte dei corpi organici vegetabili, di ossigeno, idrogeno e carbonio. Durante la vegetazione si trasformano in legno di cui sono formati i tessuti degli organi vegetabili. Negli animali la fibrina è la sostanza principale di cui i loro organi sono composti; ma vi ha inoltre altri corpi isomeri con la fibrina, i quali, oltre all'ossigeno, all'idrogeno ed al carbonio contengono dell'azoto e qualche vestigio di fosforo e di solfo. Tali sono l'albumina ed il caseo, che in

ultima analisi si converte in fibrina. Il latte che per un certo tratto di tempo costituisce l'alimento esclusivo del neonato non contiene altra materia azotata che la caseina; ora poichè con il solo latte il neonato si nutrisce ed i suoi organi si sviluppano, egli è evidente che la caseina durante l'elaborazione che soffre nell'apparecchio digestivo, si converte realmente in fibrina. La albumina ancora si trasforma in fibrina, mentre è noto che degli alimenti, i quali non contengono altra materia azotata che dell'albumina, sono atti all'alimentazione animale.

Altro esempio di cosiffatta trasformazione si ha nella incubazione dell'uovo. L'albumina che vi è contenuta a poco a poco si solidifica, si organizza, ed in ultimo tutta intiera si converte in fibrina. Questo passaggio è puramente chimico e consiste in una alterazione molecolare, per cui il corpo, in cui ha luogo, acquista nuove proprietà conservando la stessa composizione. Essa assomiglia moltissimo alla trasformazione dell'amido in destrina, in zucchero e finalmente in legno. Probabilmente ancora è provocata da cagioni della stessa natura, vale a dire, da un'azione di contatto dovuta alla presenza del liquore animale, il quale aiutato da una temperatura di circa 40° fa nell'uovo lo stesso ufficio che la diastasi nei semi dei vegetabili.

Si vede dunque dalle cose fin qui dette che la nutrizione sì ne' vegetabili che negli animali si compie con meccanismo analogo; in quelli il legno è prodotto in virtù di una modificazione isomera dell'amido, della destrina, dello zucchero; nei secondi la fibrina che costituisce la parte solida delle carni è l'effetto di una modificazione isomera dell'albumina, della caseina, della gelatina, etc. Una differenza reale fra gli animali e le piante consiste in ciò, che queste sono dalla natura provvedute di mezzi onde procacciarsi l'alimento nei materiali inorganici dell'atmosfera e del suolo, mentre gli animali ne mancano e sono costretti a prenderlo in altri corpi organizzati; ma venga dall'esterno, o si formi in seno dei corpi organizzati, la materia organica va soggetta agli stessi cambiamenti sì negli uni che negli altri e viene assimilata per un'azione chimica della stessa natura.

Esame chimico del combustibile minerale di Monte Bamboli (*).

Le ricerche analitiche istituite da molti chimici su diversi combustibili minerali adoperati nelle arti, si accordano a dimostrare che avvi una stretta connessione fra le proprietà di siffatti combustibili e la loro chimica composizione. Egli è dunque possibile di prevedere gli effetti che un combustibile è atto a produrre, conoscendo la natura e la proporzione dei suoi principii costituenti. Siffatta considerazione ci ha determinati ad intraprendere una analisi completa del carbone di Monte Bamboli, sperando che la conoscenza esatta della sua composizione fosse per tornare di qualche interesse per la scienza e per l'industria. In questa relazione ci limiteremo a riferire i risultati delle nostre esperienze, e queste sole terremo a base delle nostre deduzioni, lasciando ai geologi la cura di congetturare l'origine di questo deposito e le cagioni per cui venne generato.

Per mettere ognuno in grado di giudicare del grado di confidenza che meritano le nostre ricerche, invece di presentare i puri risultati numerici delle nostre analisi, abbiamo creduto necessario corredarle della descrizione de' metodi che abbiamo tenuti; la qual cosa, utile in tutti i casi, è resa nel nostro indispensabile dalla difficoltà del subbietto che abbiamo preso a trattare.

Le apparenze esterne del carbone di Monte Bamboli lo asso-

(*) Miscellanee di chimica, fisica e storia naturale. Pisa (1843) Anno I, parte 2ª, pag. 33.

migliano intieramente al litantrace d'Inghilterra e delle Fiandre. La sua tessitura è laminosa e grossamente sfogliosa; la frattura uguale e concoide; il colore nero splendentissimo. Si divide talune volte in pezzi imperfettamente prismatici. Con lo stropiccio dà alquanto odore che ricorda l'idrogeno solforato od il solfuro di carbonio. Contiene in certi pezzi crosticine bianche di carbonato di calce. Il suo peso specifico determinato su diversi saggi varia fra 1,32 e 1,45.

Un suo frammento esposto alla fiamma d'una candela si accende con fiamma corta, e come prima è allontanato da quella, si spegne.

Riscaldato in vasi chiusi si fonde, esala odore di bitume, e dà alla distillazione un prodotto alcalino e carico di carbonato di ammoniaca. Lascia in ultimo un coak fuso alquanto, rigonfiato, e dotato di lucentezza metallica, il quale, termine medio, è al carbone impiegato a produrlo, nel rapporto di 60 a 100, in peso.

Riscaldato all'aria libera comincia a screpolarsi, indi si fonde gonfiandosi poco, e brucia con fiamma chiara e fuliginosa.

Per determinare la proporzione delle sostanze minerali o ceneri che lascia dopo la combustione, ne abbiamo pesata una certa quantità in una capsulina di platino, dopo d'averlo ridotto in polvere finissima, e l'abbiamo per più ore di seguito riscaldato ad un forte grado di calore nella muffola di un fornello da coppellazione. Quando ogni traccia di carbone era stata bruciata e la cenere era bianca in tutta la sua massa, abbiamo ripesata la capsulina di platino. Per tal modo ci siamo assicurati che da 100 parti di carbone risultano 6,88 di cenere.

Trattando questa cenere con acido idroclorico e precipitando con ammoniaca, si ottiene una quantità d'ossido di ferro che corrisponde ad 1,17 per 100 di carbone.

Per dosare lo zolfo, l'abbiamo trasformato in acido solforico, lasciando della polvere di carbone in digestione con l'acqua regia per due giorni. Il liquore precipitato con cloruro di bario ha dato una quantità di solfato di barite corrispondente a 3,30 di zolfo per 100.

Paragonando la quantità di zolfo e del ferro esistenti nel carbone di Monte Bamboli, si vede chiaramente che non tutto

lo zolfo trovato con l'analisi può esservi contenuto allo stato di pirite; ed invero 1,17 di sesquiossido di ferro che rappresentano 0,81 di ferro metallico, esigono 0,96 di solfo per convertirsi in pirite, ond'è che de' 3,30 per cento che dà l'analisi, 0,96 di zolfo si trovano allo stato di pirite e 2,34 sotto un'altra forma che non abbiamo cercato di indagare, perchè di niuna importanza sotto il punto di vista industriale.

Per dosare l'azoto abbiamo impiegato lo stesso metodo che si suole adoperare per l'analisi de' corpi organici. Quanto all'idrogeno, al carbonio ed all'ossigeno ci siamo serviti ancora di quello generalmente seguito per le analisi elementari delle materie organiche, con la sola differenza che all'ossido di rame abbiamo sostituito il cromato di piombo. Abbiamo fatto diversi tentativi per bruciare questo carbone con l'ossido di rame alla maniera ordinaria; ma ci siamo convinti che con questo mezzo la combustione non è mai completa, e che è impossibile convertire tutto il carbonio in acido carbonico. Col cromato di piombo al contrario vi è qualche leggera perdita, ma questa è senza importanza per il caso in questione.

Ciò premesso, passiamo a trascrivere i dati delle nostre esperienze:

gr. 1,263 di carbone produssero colla combustione 29 cc. di gas azoto puro, saturo di umidità a 18° e 0,765 mm., il che corrisponde a 2,68 per cento in peso;

gr. 0,1435 di carbone diedero gr. 0,0725 di acqua e grammi 0,3625 di acido carbonico.

In una seconda esperienza da:

gr. 0,135 si ottennero gr. 0,0715 di acqua e gr. 0,347 acido carbonico.

In una terza da:

gr. 0,1625 si ebbero gr. 0,093 di acqua e gr. 0,4225 acido carbonico.

Questi risultati tradotti in centesimi danno:

	1ª	2ª	3ª	*media*
Carbonio	68,81	70,09	71,44	70,11
Idrogeno	5,61	5,88	6,35	5,95

Dall'insieme di tutti questi dati risulta che il carbone di Monte Bamboli ha la seguente composizione:

Carbonio	70,11	media di tre esperienze
Idrogeno	5,95	
Azoto	2,68	
Ossigeno	11,44	
Pirite	1,77	
Zolfo	2,34	(non esistente allo stato di pirite)
Materie terrose . . .	5,71	
	100,00	

La forte proporzione di idrogeno indicata dall'analisi giustifica tutte le proprietà del nostro carbone, che son quelle dei litantraci molto bituminosi. A ciò appunto deve il carattere di dare alla distillazione abbondante quantità di prodotti volatili e di bruciare con fiamma quando è riscaldato all'aria libera. La prima di queste proprietà lo rende pregevole per la estrazione del gas dell'illuminazione, la seconda lo raccomanda per tutte quelle applicazioni in cui è utile che l'oggetto da riscaldarsi si trovi in immediato contatto colla sorgente del calore.

Siamo dunque d'avviso che convenga quanto i buoni carboni inglesi per il riscaldamento delle caldaie delle macchine a vapore, alle evaporazioni, distillazioni e cose simili, e sopratutto alla fabbricazione del coak.

La proporzione di solfo che vi è contenuto, darebbe luogo a temere che non si potesse senza inconveniente applicare alla riduzione de' minerali di ferro nel processo degli alti forni, ma la pratica ha dimostrato che anche con combustibili solforosi si ottiene spesse volte della ghisa di eccellente qualità. Il quale principio è ormai così bene stabilito che i fabbricanti non prestano più attenzione allo zolfo che contiene il loro carbone.

Questo fatto è in apparente contradizione colla teoria, essendo cosa ben dimostrata che bastano 4/10000 di zolfo per rendere il ferro sì fragile a caldo da non potersi forgiare. A noi sembra che tal fenomeno trovi una spiegazione soddisfacente nella natura

stessa del gas che si sviluppa dagli alti forni, il quale, secondo le analisi recenti di Bunsen e di Ebelmen, fra le altre sostanze, contiene ancora dell'acido solforoso. E' probabile adunque che l'acido solforoso generato dalla combustione del litrantrace non sia decomposto dal ferro ridotto.

Si consideri d'altra parte l'andamento della combustione durante la riduzione del ferro negli alti forni e si vedrà che lo zolfo non può esercitare sulla qualità del ferro quella influenza che comunemente gli viene attribuita. Il combustibile ed il minerale vengono introdotti a strati alternati nella parte superiore dell'alto forno. Ivi restano lungamente ad una temperatura altissima, ma incapace di ridurre l'ossido di ferro allo stato metallico: la riduzione non ha luogo realmente che nel cono inferiore ove la temperatura è di gran lunga maggiore che nelle altre parti. Quando per conseguenza il combustibile impiegato è litantrace, questo prima di venire in contatto col ferro ridotto deve trovarsi convertito in coak ed aver perduto tutti, od almeno grandissima parte, de' corpi volatili che contiene, fra i quali lo zolfo, che dalla corrente d'aria è portato fuori allo stato di acido solforoso.

Del resto egli è per ora impossibile di prevedere se il combustibile in esame possa riuscire utile o no in questa applicazione. Siffatta questione non sarà risoluta che per mezzo di esperienze fatte in grande.

Le nozioni che possediamo sulla natura della combustione, permettono di stabilire: 1) Che il carbonio del corpo combustibile si trasforma in acido carbonico, e l'idrogeno in acqua, combinandosi con l'ossigeno dell'aria. 2) Che l'azoto e le materie terrose sono affatto inerti. 3) Che la quantità di calorico generato in ogni combustione è proporzionale alla quantità di ossigeno che il corpo combustibile consuma bruciando. Ciò posto, sarà facile stabilire un confronto fra il potere calorifico di diversi combustibili di cui è data la composizione, calcolando la quantità di ossigeno che occorre a ciascuno per convertire il suo idrogeno in acqua, il carbonio in acido carbonico, e sottraendo da questa quantità l'ossigeno che naturalmente vi è contenuto.

L'ossigeno che un combustibile consuma bruciando si può determinare in varii modi. Berthier riscalda in un crogiuolo di

terra un dato peso del combustibile con litargirio in polvere. La quantità di piombo che si ottiene dopo l'esperienza, serve a calcolare l'ossigeno che il titargirio ha ceduto agli elementi del combustibile esaminato.

Nondimeno il mezzo più sicuro che si conosca è quello di calcolare l'ossigeno occorrente sull'analisi elementare del combustibile; e quante volte si può contare sopra un'analisi ben fatta è del tutto inutile ricorrere al metodo mentovato di sopra.

Una parte in peso del carbone di Monte Bamboli contiene le seguenti proporzioni di elementi combustibili:

Carbonio	0,7011
Idrogeno	0,0595
Ossigeno	0,1144

D'altra parte:

0,7011 di carbonio, per trasformarsi completamente in acido carbonico, esigono 1,869 di ossigeno; e 5,95 di idrogeno ne richiedono 0,476.

Si avrà per conseguenza:

	1,869	
	0,476	
	2,345	da cui
sottraendo	0,114	(ossigeno dato dall'analisi)
resta	2,231	

Premesse queste nozioni, cerchiamo ora di stabilire un confronto fra il potere calorifico del nostro carbone e quello di altri litantraci, determinato dalla quantità di piombo che riducono, come vengono calcinati col litargirio. Il rapporto, come dianzi abbiamo fatto notare, è rappresentato dalla quantità di ossigeno occorrente alla loro combustione.

1 di carbone in peso . . .	brucia	in ossigeno
Litantrace di	Carmeaux (presso Alby)	2,32
» »	Alais	2,13
» »	Besseges (presso Aubin)	2,08
» »	Ronchamp (presso Belfort)	2,10
» »	Treuil (presso Saint-Etienne)	1,96
» »	Epinac (presso Autun)	2,06
» »	Glamorgan (Provincia di Galles)	2,40
» »	Newcastle (Northumberland)	2,38
» »	Bouleau (presso Mons)	2,23
»	delle Asturie (nelle vicinanze di Oviedo)	2,00
»	di Monte Bamboli (in Toscana)	2,23

Il posto che spetta al carbone di Monte Bamboli fra gli altri combustibili conosciuti è fissato dai rapporti numerici che abbiamo citati, sicchè crediamo inutile aggiungere altro, intorno al suo valore relativo.

Per completare il nostro esame ci restava a determinare con l'esperienza se nel carbone di Monte Bamboli v'era contenuto dell'acido ulmico, il quale occorre sempre nelle ligniti e manca affatto nei veri litantraci. Per decidere tale questione, abbiamo fatto bollire per più ore di seguito del carbone di Monte Bamboli in una soluzione concentrata di potassa caustica ed abbiamo filtrato la soluzione che era trasparente e senza colore come prima dell'esperienza. Ciò prova dunque che non contiene vestigia di acido ulmico, al quale appartiene la nota proprietà di disciogliersi nella potassa, comunicando alla soluzione un colore bruno carico.

Sull'accrescimento delle piante seminate nella sabbia silicea e sulla azione elettiva onde le loro radici assorbono certi principi inorganici del terreno (*).

Il Prof. Piria espone varie indagini da lui instituite sull'accrescimento delle piante seminate nella sabbia silicea, e sull'azione elettiva onde le loro radici assorbono certi principii inorganici dal terreno. Commentate brevemente le idee di Liebig riguardanti la nutrizione delle piante e l'ufficio delle sostanze minerali che in esse si contengono, passa a render conto di alcune esperienze da lui fatte intorno all'assorbimento che le piante effettuano coll'estremità delle loro radici sì nelle condizioni naturali in cui si trovano a contatto colla terra vegetale e coll'acqua comune, come in altre condizioni speciali in cui vengono inaffiate per mezzo di soluzioni saline.

In seguito di ricerche analitiche fatte su diversi semi prodotti da piante cresciute nello stesso terreno, egli trova gran differenza quanto alla natura dei principii inorganici che vi si contengono. Onde conchiude le radici delle piante esser dotate di un'azione elettiva, in forza della quale prendono alcuni principii dal suolo in cui crescono perchè necessarii al loro sviluppo, rigettandone altri perchè inutili o dannosi. Il lupino presenta l'esempio più chiaro di tale elezione, perocchè tutte le parti della pianta, e sopratutto i semi, contengono un'enorme quantità di

---

(*) Atti degli Scienziati Italiani, p. 153-155 (1844). Adunanze dei giorni 17 e 19 settembre 1844.

manganese, talmente che le ceneri sono di color bruno e sembrano all'aspetto interamente costituite dall'ossido di questo metallo. All'incontro i piselli, le fave, i fagioli, cresciuti nello stesso terreno, non presentano il più leggero indizio di manganese; quindi osserva come con tali esperienze non possono conciliarsi le idee di Liebig, il quale fondandosi sopra le analisi di Saussure e di Berthier, fa vedere che le basi contenute nelle stesse piante cresciute in terreni diversi, sono in quantità equivalenti, cioè a dire neutralizzano la stessa quantità di acido, e fa consistere appunto in quest'azione neutralizzante l'ufficio delle basi nell'economia vegetale.

Il prof. Piria fa notare che se l'ossido di manganese che s'introduce nella pianta del lupino non avesse altro oggetto che quello di neutralizzare gli acidi liberi, egli non vedrebbe la ragione per cui non potrebbe venir surrogato dalla calce, dalla soda, dalla potassa che però si trovano nella terra vegetale, e godono di un potere neutralizzante di gran lunga superiore a quello dell'ossido di manganese summentovato.

Quanto all'assorbire delle soluzioni saline egli prescelse quei sali che più facilmente si possono scoprire per mezzo dei reagenti, come il cloruro di manganese, di ferro e di cobalto, l'ioduro di potassio, l'acetato di rame. E per escludere il sospetto di un assorbimento meccanico ed evitare la lesione degli organi assorbenti, pose dei semi di fava, piselli, di fagioli, di ricino, di granoturco, di vecce, ecc., a germogliare nella sabbia selciosa privata precedentemente delle particelle calcari, ferruginose ed organiche per mezzo dell'acido idroclorico, dell'acido nitrico e della calcinazione a rosso, inaffiando detti semi con acqua distillata, finchè ebbero raggiunto uno sviluppo proporzionato alle esperienze che si proponeva di farvi. Così apparecchiate dette piante seguitò ad inaffiarne talune con acqua distillata, altre colle soluzioni saline di sopra citate, le quali erano molto deboli ed erano composte di una parte di sale per 800 e 1000 di acqua distillata.

Le piante nutrite con acqua pura crebbero benissimo fino ad un certo segno, ma una sola pianta di fagiolo pervenne a fiorire ed a produrre una fruttificazione scarsa ed imperfetta:

tutte le altre perirono prima della fioritura. Ciò crede il professor Piria doversi attribuire alla mancanza dei principii inorganici. Per lo sviluppo della pianta bastano i principii minerali contenuti nel seme d'onde la pianta ebbe origine.

Quanto poi all'assorbimento delle sostanze, egli trova non potersi stabilire regole generali, poichè l'assorbimento varia colla natura delle piante e dei sali adoperati. Del resto, senza discendere per ora alle particolarità delle esperienze, si propone di tornare sullo stesso argomento in un'altra seduta.

Compiuta la comunicazione del prof. Piria, il prof. Canobbio fa osservare che gli esperimenti importanti e stimabilissimi instituiti dal Vice-Presidente a dimostrare la proprietà delle radici di scegliere i materiali inorganici necessari allo sviluppo delle piante, comprovano in certo modo la teoria data dal celebre Liebig per gli avvicendamenti. Ma il prof. Piria risponde che passa non poca differenza fra la proposizione da lui esposta ed appoggiata coi risultati de' suoi tentativi, e la dottrina manifestata dal professore di Giessen; poichè, mentre egli reputa che le piante col mezzo delle radici abbiano facoltà di assorbire elettivamente i materiali inorganici necessari al loro perfetto e normale accrescimento, l'altro ammette che traggano indifferentemente quelli che ivi trovano in condizione favorevole all'assorbimento ossia in istato di solubilità.

Al prof. Canobbio parebbe che altri, avanti del Piria, avesse verificata l'azione dei sali ramici sulle piante: ed il Vice-Presidente amando d'essere certificato del dubbio, prega il professor Canobbio a presentargli i relativi documenti.

Il prof. Canobbio non è d'avviso che i materiali inorganici siano tanto indispensabili alla nutrizione dei vegetabili; il Presidente per lo contrario vede anzi strettamente necessaria nelle sostanze nutritive la presenza di detti materiali, e facendo parallelo fra il modo di nutrificarsi degli animali e delle piante, mostra che il nutrimento normale deve contenere sì gli uni che gli altri, non avendo la natura organica tale attività da comporseli da sè quando manchino.

Il sig. Forni chiede la parola per interrogare il Vice-Presidente se tenga opinione che la morte delle piante, cresciute

nella sabbia silicea, avanti la loro fruttificazione, sia provenuta soltanto dalla mancanza dei principii minerali che trovansi nel suolo coltivato, o piuttosto dalla non presenza dei principii organici nutritivi, come sono quelli che provengono dai concimi.

Il Vice-Presidente risponde che attribuisce alla prima causa l'incompleto sviluppo delle piante da lui seminate nella sabbia silicea, poichè dall'atmosfera esse ricevono tutti i materiali componenti le loro parti organizzate, mentre dalla sabbia in cui stavano infitte non potevano estrarre le sostanze minerali loro necessarie.

Il sig. Forni essendo di parere che gli ingrassi esercitino un'azione dinamica sulla vegetazione, in modo che questa sia accresciuta fino al punto di far perfettamente sviluppare la pianta, insiste sull'influenza principale che la mancanza dei principii organici nutritivi prodotti dalla concimazione deve esercitare a farle perire. A suo avviso, il Vice-Presidente avrebbe dovuto cercare i sali ed i materiali inorganici nelle piante cresciute nella sabbia per verificare se veramente ne erano prive.

Il Vice-Presidente, notando la complicazione ipotetica in cui si arriverebbe immaginando l'azione dinamica degli ingrassi sulle piante, poichè dovrebbero suscitare maggiore attività nelle funzioni delle radici affinchè esse divenissero meglio atte all'assorbimento, dichiara che la ricerca dei sali nelle piante cresciute nella sabbia parvegli inutile, stante che non potevano contenere se non quelli i quali erano proprii del seme. Secondo il Forni sarebbe stato conveniente però d'indagare se invece di basi inorganiche mancate loro dal terreno, avessero contenute basi organiche elaborate a bella posta dai loro organi per saturare gli acidi non neutralizzati; ma il Vice-Presidente, dopo avere ricordato che questa opinione fu ammessa da Liebig affine di spiegare la formazione della chinina e della cinconina nelle chine, e di altri alcaloidi in diversi vegetabili, fa notare che nel caso delle sue esperienze la proposta indagine sarebbe stata superflua, avendosi prove incontrastabili dalle quali, emerge, che la formazione degli alcaloidi è speciale ad alcune piante, e che di fatto esse producono le basi organiche anche nei terreni ove le inorganiche abbondano, mentre gli altri vegetabili, non ne generano mai,

anche crescendo in suolo povero di principii basici in istato di essere assorbiti.

Il sig. Forni crede tuttavia che il vegetabile non possa svilupparsi senza data proporzione di materie capaci di neutralizzare gli acidi che nel medesimo si contengono, e non veggendo d'onde le piante sulle quali esperimentò il Vice-Presidente le trassero, rimane fermo nell'avviso che si dovessero nelle medesime cercare i principii basici sì organici che inorganici.

Il Vice-Presidente fa riflettere a questo punto che il seme contiene già materie minerali delle quali la pianticella crescente s'impadronisce, ponendole a profitto nel suo svilupparsi, che tali materie le bastano fino al tempo in cui arriva a fruttificare; e che se allora le mancano, cessa dal crescere e muore.

Il Presidente corrobora le cose dette dal Vice-Presidente rammentando, risultare dalle analisi, che nella pianta cresciuta fino a fruttificazione si contiene tanto di sostanze inorganiche quanto se ne ha nel seme, e che trascorso un tale limite, aumentano in proporzione molto considerevole.

Il sig. Forni fermo nel suo proposito, vorrebbe riscontrare in molte cose esposte dal Vice-Presidente nella sua comunicazione, grande analogia colle dottrine pubblicate da Liebig sugli ingrassi, giacchè questi servirebbero, giusta l'opinione del celebre chimico alemanno, a somministrare alle piante anche i materiali inorganici.

Il Vice-Presidente dichiara che nella sua comunicazione ha parlato non d'ingrassi, ma di sostanze minerali senza di cui le piante erano costrette dopo un imperfetto sviluppo a perire, e che trovandosi dette sostanze nel terreno, venivano assorbite elettivamente secondo la natura delle piante stesse.

Al Forni sembrerebbe ammessa implicitamente da Liebig, nel suo *Trattato di chimica applicata alla fisiologia vegetale* la facoltà nelle piante di scegliere il nutrimento minerale; il Vice-Presidente ribatte siffatta proposizione osservando, che Liebig suppone anzi potersi tutte le basi inorganiche sostituire indifferentemente nelle piante a neutralizzare gli acidi, purchè la somma dei loro atomi d'ossigeno sia eguale; e ricorda di più gli esperimenti di Berthier e di Saussure citati dal Liebig a

sostegno di tali ipotesi. Per lo contrario esso è d'avviso che nelle piante le basi non possono sostituirsi a vicenda.

Il sig. Forni riporta la discussione alla susseguente adunanza per munirsi dei documenti valevoli a sostenere il proprio assunto.

In appresso insorge di nuovo discussione fra il prof. Piria ed il sig. Girolamo Forni intorno alle indagini fatte dal primo sull'assorbimento delle piante. Dalle conclusioni di quel lungo dibattimento, che qui si omette di riportare, emerge che le esperienze e le teoriche esposte dal prof. Piria non sono identiche a quelle del Liebig conforme aveva asserito il sig. Forni.

Rapporto della Commissione scelta fra i membri della Sezione di Chimica e di Fisica relativamente alle nuove esperienze sull'ozono del Professore Schönbein (*) ([1]).

« Già da gran tempo il professor Schönbein di Basilea erasi dato a rintracciare la cagione di quell'odor particolare già notato da altri fisici, che si manifesta nelle scariche elettriche e che si sente dopo lo scoppio del fulmine. Primamente tentò se fosse possibile di produrlo per altra via, e di fatto vi pervenne tanto esponendo l'aria all'azione del fosforo, quanto decomponendo l'acqua comune per mezzo della corrente elettrica. Inoltre avendo osservato che l'acqua bollita per qualche tempo, e privata per tal modo di ogni traccia di aria atmosferica, non produceva il fenomeno mentovato, fu indotto a considerare la presenza dell'azoto come una condizione indispensabile allo sviluppo dell'odore elettrico.

Poscia istituite nuove indagini sulle proprietà dell'aria, trovò che, oltre l'odore caratteristico di sopra rammentato, ne acquista delle altre speciosissime, com'è quella di decomporre istantaneamente l'ioduro di potassio e l'acido idroiodico rendendo libero l'iodio, d'imbiancare la laccamuffa e l'indaco stesso, di polarizzare negativamente il platino per mezzo del semplice contatto, ecc.

(*) Annali di Fisica, Chimica e Matematiche diretti da Gianalessandro Majocchi, Vol. XIX, Terzo Trimestre (1845) p. 281-284.

([1]) La Commissione era composta dei Signori Marchese Cosimo Ridolfi, Angelo Abbeni, professori Gioacchino Taddei, Francesco Orioli, Raffaele Piria, relatore.

« Il Sig. Schönbein riconosce la cagione di tutti i fenomeni mentovati in un nuovo corpo elementare da lui ammesso nell'aria comune e dimandato OZONO, il quale avrebbe col cloro e con gli altri alogeni le stesse relazioni che il solfo ha col selenio, l'arsenico coll'antimonio, ecc. Questa sostanza divenuta libera, sarebbe cagione dell'odore elettrico e de' fenomeni di decomposizione prodotti dall'aria sottomessa all'azione del fosforo o dell'elettricità.

« Per ispiegare l'origine di questo corpo il Signor Schönbein propone di riguardare provvisoriamente l'azoto come un composto di ozono e d'idrogeno. E difatto ammessa tale ipotesi, i fatti da lui osservati ne dipendono come conseguenza necessaria.

« Ognun vede perciò che nel lavoro del chiarissimo professore di Basilea sono due parti ben distinte fra loro, le quali è d'uopo non confondere insieme. L'una di esse abbraccia una serie di fatti nuovi ed estraordinari, i quali essendo stati osservati da un fisico distinto, verificati da una Commissione illuminata deputata dalla Congregazione municipale di questa città, ripetuti dallo stesso Signor Schönbein al cospetto di numerosa assemblea, non ammettevano alcun dubbio circa la loro esattezza. Per le quali cose abbiamo creduto inutile di ripetere quelle stesse esperienze.

« L'altra parte si riferisce alla spiegazione dei fenomeni ed è tutta ipotetica. Varie obbiezioni si potrebbero fare alla teorica dell'autore, ma specialmente in ciò che tocca alla natura composta dell'azoto, ma avendolo l'autore stesso proposta con tutta quella riservatezza che si conviene a cose puramente ipotetiche, crediamo del tutto inutile di entrare in tale discussione, tanto più che il Sig. Schönbein si propone di continuare le sue ricerche, le quali avranno per oggetto principale di investigare l'origine di tali fenomeni, e di rintracciare l'agente occulto da cui sono prodotti.

« La Commissione adunque, conosciuta l'inutilità di ripetere le sperienze del Sig. Schönbein, e non potendo entrare in un campo che egli ha riserbato alle sue investigazioni future, ha dovuto necessariamente limitarsi ad esaminare se i fatti osservati dall'autore si potessero attribuire ai noti componenti

dell'aria, ovvero ai composti di cui si poteva sospettare la formazione nelle circostanze rammentate. Perciò istituì alcune sperienze di confronto sull'aria contenente ozono e su quella in cui si era fatto entrare qualche poco di deutossido d'azoto. Nella più parte de' casi i risultati che si ottennero furono identici, ma in altri presentarono delle leggere differenze. Difatti un'atmosfera che contiene dell'acido iponitrico scompone l'ioduro di potassio e l'acido idroiodico come fa l'ozono: ma invece di imbiancare la tintura di laccamuffa, l'arrossa leggermente. Il vapore di etere che distrugge immediatamente le reazioni caratteristiche dell'ozono, opera più lentamente sull'acido iponitrico, e forse l'azione non è mai completa nell'ultimo caso. Ma la principale differenza si nota nell'azione della potassa, la quale dibattuta per alcuni istanti in un'atmosfera che contiene dell'acido iponitrico, lo assorbe immediatamente e priva l'aria di tutte le reazioni dipendenti dalla presenza di quello. All'incontro quella trattata con fosforo, la quale, secondo l'ipotesi del sig. Schönbein, contiene dell'ozono libero, per quanto si diguazzi con una soluzione di potassa, non perde mai completamente le sue reazioni caratteristiche. Noi avremmo riguardata una tal differenza come decisiva e valevole perciò ad allontanare ogni dubbio sulla non identità dell'ozono coll'acido iponitrico, se una circostanza non preveduta non avesse fatto sorgere de' nuovi dubbi ne' nostri animi. Nella maniera ordinaria di preparare l'ozono per mezzo del fosforo, l'aria resta sempre impregnata di vapori fosforici, tanto che assorbito l'ozono libero per mezzo della potassa, si riproducono gli stessi fenomeni di prima. Potrebbe stare adunque che tanto l'acido iponitrico quanto il corpo dimandato ozono fossero completamente assorbiti dalla potassa, e che la differenza osservata nelle nostre sperienze dipendesse dalla rigenerazione non mai interrotta dello stesso corpo in presenza de' vapori fosforici.

« Per decidere una tal questione sarebbe stato necessario escludere il fosforo dalla preparazione dell'ozono ed istituire de' saggi comparativi sull'aria mista ad acido iponitrico e sull'ossigeno ottenuto dalla decomposizione dell'acqua comune per mezzo della corrente elettrica. Sarebbe stato ancora necessario ripetere

le sperienze del Signor Schönbein non già sull'aria atmosferica, ma sopra un miscuglio artificiale di ossigeno e di azoto ottenuti con mezzi chimici, per vedere se sono i componenti essenziali dell'aria che producono l'ozono, ovvero se questo risulta dalla decomposizione di altre sostanze, le quali potrebbero trovarsi nell'aria in quantità piccolissima; e per tal ragione sarebbero sfuggite alle indagini de' chimici. Ma nella ristrettezza del tempo concesso alla elaborazione del rapporto la Commissione non ha potuto intraprendere ricerche di questa natura ed ha dovuto limitarsi a riconoscere l'importanza de' fatti osservati dal Signor Schönbein, e ad esprimere il voto che l'autore continui operosamente tali ricerche come ha fatto sinora, le quali potranno rischiarare moltissimo la costituzione chimica della nostra atmosfera, e l'influenza di essa sui fenomeni della vita vegetabile ed animale ».

Analisi dei semi dell'Araucaria Ridolfiana (*).

Sezione di chimica. — Aprivasi l'adunanza coll'atto verbale di quella di ieri, sul quale facevano alcune osservazioni i signori Coppa, Taddei e Parmeggiani. Dopo le opportune rettificazioni suggerite dai medesimi veniva esso approvato.

Uno dei segretari faceva poscia lettura d'un estratto in istampa, ma non ancora pubblicato, del giornale agrario di Firenze, inviato dal marchese Cosimo Ridolfi per far conoscere l'analisi dei semi dell'*Araucaria Ridolfiana,* dei quali manda pure un saggio alla Sezione. L'analisi venne eseguita dal professor Piria sopra i semi prosciugati nel vuoto pneumatico alla temperatura ordinaria, e diede i seguenti risultati:

Sost. oleosa sol. nell'etere e non nell'alcole	2,35
Zucchero	3,79
Caseina	18,24
Fibra legnosa	1,66
Amido	69,58
Sali minerali	3,74
Perdita	0,64
Totale	100.00

Il Presidente invitava il conte Bertozzi ad estrarre l'amido dai semi inviati, per esaminarlo micrograficamente ed assecondare così questo desiderio espresso dal Ridolfi.

(*) Annali di Fisica, Chimica e Scienze accessorie, diretti da Gianalessandro Majocchi, Vol. XXV, fasc. 75, N. III, p. 259 (1847).

Sopra alcuni nuovi prodotti ottenuti dall'azione del solfito d'ammoniaca sulla nitronaftalina (*).

Gl'importanti risultamenti ottenuti da Zinin sottoponendo all'azione del solfuro d'ammonio certe sostanze organiche copulate coll'acido nitrico, mi hanno determinato ad intraprendere ricerche analoghe facendo uso di altri corpi riduttori, invece di solfuro d'ammonio, affin di conoscere se i prodotti fossero in tutti i casi identici, ovvero diversi a seconda del reagente adoperato. Per la qual cosa dopo aver fatto molti inutili tentativi a quest'oggetto, ho trovato finalmente che il solfito d'ammoniaca agisce energicamente sulle sostanze organiche del tipo $M-nH+(AzO^4)$ trasformandole in nuovi prodotti, il cui esame mi ha presentato de' fatti che mi sembrano meritare l'attenzione de' chimici.

Facendo qualche saggio preliminare sopra diversi corpi di questa categoria, ho trovato che l'acido nitrobenzoico, l'acido nitrodraconico, la nitronaftalina, la binitronaftalina, l'acido trinitrofenico, l'acido trinitrosalicilico sono profondamente alterati per l'azione del solfito d'ammoniaca, e si trasformano in certi particolari prodotti notevoli per le loro proprietà. Ma siccome i corpi così ottenuti si alterano facilissimamente per l'azione dell'ossigeno dell'aria, e la loro preparazione allo stato puro presenta non poche difficoltà, ho creduto conveniente di cominciare un tale esame dalla nitronaftalina, come quella che potendosi facilmente ottenere ed in grande abbondanza, offriva maggiore opportunità per esaminare questo nuovo genere di azione.

Prima di tutto farò notare che avendo avuto occasione di pre-

(*) Annali di Fisica, Chimica e Scienze affini, diretti da Gianalessandro Majocchi, Vol. III-IV. Bologna (1850).

parare grandi quantità di nitronaftalina, sono stato condotto a modificare il metodo che nelle opere di chimica si raccomanda per ottenere questa sostanza. La naftalina difatto, contrariamente a ciò che viene asserito, è attaccata dall'acido nitrico anche a freddo, purchè quest'ultimo sia abbastanza concentrato, ed a capo di 5 o 6 giorni si converte compiutamente in nitronaftalina quasi del tutto pura, senza formazione di prodotti secondari e senza sviluppo di vapori nitrosi. Le proporzioni più convenienti sono di una parte di peso di naftalina per 5 o 6 di acido nitrico commerciale avente una densità di 1,33 all'incirca. La sola avvertenza che bisogna avere è di favorire quanto più è possibile il contatto fra le due sostanze, agitando spesso il miscuglio con una spatola di vetro, massime nelle prime ore, senza che il prodotto si agglomeri e ritiene nell'interno della massa una certa quantità di naftalina, che per tal modo sfugge all'azione dell'acido, e rimane inalterata dopo l'esperienza.

Il prodotto così ottenuto presenta un color giallo cedrino puro, e non contiene il solito liquido oleoso di color rossastro che ordinariamente accompagna la nitronaftalina preparata a caldo. Perciò dopo di averla lavata con acqua distillata in un imbuto di vetro, finchè ogni reazione acida sia sparita, si può immediatamente sottoporre all'azione del solfito d'ammoniaca, senza che per depurarla sia necessario farla cristallizzare nell'alcole. Questa circostanza mi ha permesso di preparare in grande abbondanza i corpi che saranno descritti nel corso di queste memorie, ed ha per tal modo contribuito a rendermi più agevole il loro esame.

Avendo fatto molti saggi all'oggetto di determinare le condizioni più favorevoli e le proporzioni più convenienti per preparare nuovi prodotti, mi son convinto che il seguente metodo è quello che meglio soddisfa allo scopo. In un pallone di vetro situato sopra un bagno di sabbia riscaldo un chilogrammo di alcole con 200 gr. di nitronaftalina greggia ottenuta col metodo di sopra accennato. Quando tutto è disciolto vi aggiungo un chilogrammo di una soluzione di solfito d'ammoniaca della densità 1,24, seguitando sempre a riscaldare il miscuglio ed agitando di tanto in tanto. La mescolanza diviene sulle prime color rosso, poi prende una tinta gialla che persiste per tutta la durata dell'operazione.

Seguitando sempre a riscaldare in modo che il liquido non

cessi mai di bollire leggermente, sulla interna superficie del pallone si forma ben presto una crosta abbondante composta di grosse lamine cristalline di bisolfito d'ammoniaca, la quale cresce in modo che l'ebollizione non procede più regolarmente ma viene interrotta da frequenti sbuffi di vapore, che cagionerebbero la rottura del pallone, se non si apportasse rimedio a tale inconveniente.

Saggiando il liquido quando s'è già formato lo strato cristallino, si trova per l'ordinario dotato di reazione acida, sicchè bisogna in tal caso saturarlo aggiungendovi del carbonato d'ammoniaca in polvere, finchè la sua reazione sia divenuta alcalina, ed i cristalli siensi totalmente disciolti.

La stessa operazione bisogna ripetere tutte le volte che si manifestano segni di acidità; e questa precauzione è talmente necessaria, che trascurandola, non solo resta in gran parte distrutto l'acido tionaftamico che è uno dei principali prodotti della reazione, ma si forma in abbondanza certa materia resinosa, la quale complica il regolare andamento dell'operazione, e rende oltremodo difficile la depurazione degli altri prodotti. Operando sopra le quantità di sopra accennate, il trattamento richiede circa 8 ore di ebollizione lenta, ma non mai interrotta; e quando una goccia del liquido versato in un bicchier d'acqua vi si discioglie senza punto intorbidarla, è segno che non rimane traccia di nitronaftalina inattaccata, sicchè l'operazione si può riguardare come finita. Dopo questo primo trattamento, si trova per lo più il prodotto liquido diviso in due strati, de' quali il superiore molto più abbondante dell'altro è una soluzione alcoolica che contiene i prodotti della metamorfosi della nitronaftalina; mentre lo strato inferiore è una soluzione acquosa satura del solfato d'ammoniaca risultante dalla reazione, e del solfito impiegato in eccesso.

Decantato lo strato superiore, si concentra a fuoco nudo in una cassula, finchè abbia acquistato una consistenza oleosa, e si abbandona a se stesso in luogo fresco per lo spazio di circa 24 ore. In questo intervallo il liquido si rapprende in un ammasso di cristalli lamellari di color giallo aranciato, i quali costituiscono il sale ammoniacale di un acido, al quale ho dato il nome di *acido tionaftamico*.

Il tionaftamato d'ammoniaca così ottenuto va trasformato in sale di potassa per servire alla preparazione degli altri sali, i quali

si ottengono facilmente per doppia decomposizione. Descriverò in primo luogo un altro prodotto non meno abbondante che si ottiene dall'acqua madre.

L'acqua madre densa incristallizzabile da cui sono stati separati i cristalli del tionaftamato d'ammoniaca racchiude il sale ammoniacale di un altro acido che chiamerò *acido naftionico,* il quale si può isolare facilmente precipitando con acido idroclorico il liquido che lo contiene. Questo acido satura perfettamente gli alcali, forma con tutte le basi de' sali solubili, e notevoli per la nettezza ed il volume de' loro cristalli. Se si riscalda a 100° circa l'acqua madre che contiene il naftionato di ammoniaca, ed in tale stato vi si aggiunga dell'acido idroclorico in grande eccesso, si sviluppa dell'acido solforoso proveniente dalla decomposizione del solfito d'ammoniaca che non ha preso parte alla reazione, e nel tempo stesso si precipita l'acido naftionico in polvere cristallina di color bianco rossastro. Così ottenuto contiene gran quantità di una sostanza resinosa di color rosso violaceo, ed altri prodotti provenienti dalla decomposizione dell'acido tionaftamico, dai quali si può privare lavandolo ripetutamente prima con acqua e poi con alcole, finchè il liquido passi affatto scolorito. Il residuo di tale operazione insolubile nell'acqua e nell'alcole costituisce l'acido naftionico greggio. Per averlo perfettamente puro è mestieri convertirlo in sale di calce ovvero di soda, depurare il prodotto con ripetute cristallizzazioni e quando ha perduto ogni colore, decomporlo con acido idroclorico puro in leggiero eccesso, e lavare il precipitato ottenuto prima con acqua poi con alcole.

In una esperienza in cui tutti i prodotti furono pesati, da 200 grammi di nitronaftalina ottenni 60 grammi di tionaftamato di potassa e 62,5 di naftionato di soda, entrambi ben cristallizzati e quasi puri.

L'acido naftionico si altera facilmente in contatto dell'aria, sopratutto allo stato umido; per la qual cosa bisogna per quanto è possibile, evitare il concorso di questi due agenti durante la sua preparazione, facendo uso di acqua purgata da ogni traccia d'aria coll'ebollizione, e lavando il prodotto in un apparecchio a spostamento.

L'acido naftionico precipitato da una soluzione fredda di naftionato di soda o di calce si presenta in polvere bianca e volumi-

nosa; se invece la soluzione è calda, l'acido che si precipita forma un ammasso di cristallini setosi, bianchi e leggieri che somigliano all'amianto. Non ha odore nè sapore sensibile, arrossa la carta di laccamuffa, ed è appena solubile nell'acqua e nell'alcole, di maniera che si richiedono più di 2000 parti d'acqua all'ordinaria temperatura per discioglierne una sola di acido naftionico. Nell'acqua bollente è più solubile, e col raffreddamento del liquido si deposita in cristalli aghiformi, bianchi e risplendenti, simili a quelli che si formano in una soluzione satura di solfato d calce. Riscaldato sopra una lamina di platino, brucia sviluppando acido solforoso misto ad un vapore infiammabile ed aromatico, il cui odore ha una lontana analogia con quello dell'essenza di mandorle amare, e lascia per residuo un carbone abbondante di difficilissima combustione che conserva la forma del saggio sottoposto all'esperienza.

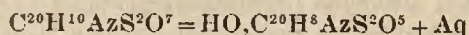
Questo acido satura perfettamente la basi ed ha per esse una forte affinità, in guisa che forma cogli ossidi metallici dei sali dotati di reazione acida e cogli ossidi alcalini de' composti affatto neutri, appunto come fanno gli acidi minerali. Inoltre scaccia l'acido acetico dagli acetati, anche all'ordinaria temperatura, e per tal ragione si discioglie prontissimamente ed in grande abbondanza in una soluzione di acetato di potassa, mentre il liquido esala un odore marcatissimo di acido acetico.

L'acido naftionico gode di una grande stabilità, talchè resiste senza alterarsi alla più gran parte degli agenti chimici, eccettuati i corpi ossidanti. Facendolo bollire con acido idroclorico concentrato, non si discioglie nè si decompone. E' solubile nello acido solforico concentrato, massime coll'aiuto del riscaldamento. La soluzione è limpida e scolorita, è precipitata dall'acqua, e può venir riscaldata fino alla temperatura di 200° senza che si manifesti il più leggiero indizio di decomposizione; ma a 200° circa comincia ad annerirsi, sviluppando acido solforoso. Riscaldato con una soluzione concentratissima di soda caustica non prova alterazione di sorta, di guisa che disciogliendo il prodotto nell'alcole dopo di averlo evaporato a secco, e facendo passare nella soluzione alcolica una corrente d'acido carbonico finchè tutto l'alcali libero sia precipitato, resta una soluzione che debitamente evaporata, lascia cristallizzare il naftionato di soda in bei prismi dotato di

tutti i suoi caratteri abituali. L'acqua madre contiene una traccia di sostanza resinosa di color bruno.

L'acido naftionico è all'incontro prontamente decomposto da' corpi ossidanti. Se si fa passare del cloro nella soluzione d'un naftionato, il sale si altera colorandosi in bruno, quindi si precipita una resina dello stesso colore. Il bicromato di potassa opera a caldo come il cloro, massime quando sia stato mescolato con acido solforico. L'acido nitrico puro e diluito agisce come gli altri acidi decomponendo i naftionati e mettendo l'acido in libertà, col quale può restare a contatto senza indurvi alterazione visibile; ma se si adopera acido nitrico concentrato, massime poi se contiene acido nitroso o se si favorisce l'azione per mezzo del riscaldamento, l'acido naftionico si decompone, trasformandosi in una resina di color bruno simile a quella che si forma per l'azione degli altri corpi ossidanti.

L'acido cristallizzato ottenuto da una soluzione satura alla temperatura dell'ebollizione racchiude un equivalente d'acqua, che perde quando si riscalda a 100°. La sua composizione è rappresentata dalla formula:

$$C^{20}H^{10}AzS^{2}O^{7} = HO,C^{20}H^{8}AzS^{2}O^{5} + Aq$$

dedotta dalle analisi seguenti:

0,4315 acido naftionico cristallizzato diede 0,1745 acqua, e 0,8155 acido carbonico.

0g,2305 idem. produsse 12 cent. cub. azoto umido a 15° e 0m,7603.

0,3775 idem. bruciato con un miscuglio di nitro e carbonato di soda, poi saturato con acido idroclorico e trattato con cloruro di bario, diede 0,389 solfato di barite.

Donde si deduce per 100 parti:

	Calcolo	*Esperienza*
Carbonio	51,72	51,54
Idrogeno	4,31	4,48
Azoto	6,03	6,14
Solfo	13,80	14,14
Ossigeno	24,14	23,70
	100,00	100,00

Quanto all'acqua di cristallizzazione:

1,0335 acido cristallizzato perdè 0,044 acqua a 100°. A 150° la perdita non divenne maggiore.

Donde si ha:

	Calcolo	Esperienza
Acqua per 100 . .	3,88	4,26

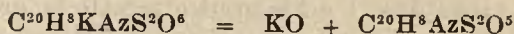
I naftionati sono tutti solubili e cristallizzano facilmente. Quelli di soda, di calce e di magnesia producono cristalli voluminosi, di una bellezza e di una regolarità straordinaria. Per altro è difficilissimo liberarli dalla materia colorante rossastra che vi aderisce tenacemente. Ho tentato invano di scolorirli per mezzo del carbone animale, dell'allumina e dell'idrato di piombo. Il mezzo che ho trovato più adattato è quello di sottoporli a molte cristallizzazioni nell'alcole debole, preservando le soluzioni dall'azione della luce. Per tal modo la maggior parte della materia colorante rimane disciolta nell'alcole. Cristallizzando invece nell'acqua, il liquido resta presso a poco scolorato, mentre invece i cristalli che si separano ritengono tutta la materia colorante. Le soluzioni de' naftionati sono opalescenti come quelle de' sali acidi di chinina, e guardate sotto diversi angoli trasmettono le più belle tinte rosse, azzurre e violacee. Questo fenomeno è talmente sensibile che per produrlo basta disciogliere una parte di naftionato di soda in 200.000 parti d'acqua. Gli acidi minerali decompongono le soluzioni de' naftionati precipitandone l'acido allo stato di polvere bianca e cristallina. L'acido acetico versato in una soluzione di naftionato di soda, non la precipita nè a freddo, nè a caldo; ma in una soluzione alcoolica dello stesso sale ne precipita parzialmente l'acido naftionico. Col riscaldamento i naftionati danno luogo agli stessi fenomeni che si osservano coll'acido libero, e lasciano un residuo di solfato mescolato con molto carbone. Per dare un'idea de' fenomeni che i diversi reagenti producono sui sali di questo acido, descriverò quelli che si osservano con una soluzione di naftionato di soda. Il percloruro di ferro vi produce un abbondante precipitato di color rosso mattone, il quale imbrunisce col riscaldamento. Il bicloruro di platino dà un preci-

pitato di color giallo chiaro, il nitrato d'argento un precipitato bianco cristallino. Il bicloruro d'oro colora la soluzione in porpora sulle prime, poi si precipita dell'oro ridotto. Il sublimato vi fa nascere un precipitato bianco che si discioglie a caldo e ricomparisce col raffreddamento del liquido. Col solfato di rame la soluzione si colora in giallo, ma non si forma precipitato di sorta. L'acetato di piombo, il cloruro di bario, il prussiato di potassa giallo e rosso, il solfato di zinco, il tartaro emetico non danno luogo a reazioni visibili.

I naftionati allo stato solido non si alterano sensibilmente in contatto dell'aria. Le loro soluzioni invece diventano di color rosso sotto l'influenza dell'aria e della luce: ma nell'oscurità si conservano senza colorarsi.

Naftionato di potassa. — Questo sale è solubilissimo nell'acqua e nell'alcole, ma è invece pochissimo solubile ne' liquidi summentovati quando v'è disciolta una sufficiente quantità di potassa. Per conseguenza si può ottenere facilmente disciogliendo dell'acido naftionico greggio ottenuto nel modo di sopra descritto in una soluzione concentrata e bollente di potassa caustica. Il liquido bruno che si forma lascia cristallizzare il naftionato di potassa col raffreddamento. Si depura il sale così ottenuto ridisciogliendolo a caldo nella minor quantità di alcole possibile, e facendolo cristallizzare due o tre altre volte.

Si presenta in laminette micacee leggermente colorate. Questo sale è anidro, e difatti non perde acqua, nemmeno quando viene riscaldato a 170°. La sua formula è per conseguenza:

$$C^{20}H^{8}KAzS^{2}O^{6} = KO + C^{20}H^{8}AzS^{2}O^{5}$$

1,0925 Naftionato potassa produsse 0,361 solfato di potassa.
0,6075 Idem diede 0,525 solfato barite.

Dai quali dati si cavano per il potassio e per il solfo i numeri seguenti ridotti in centesimi:

	Calcolo	*Esperienza*
Potassio	14,98	14,84
Solfo	12,25	11,87

Naftionato di ammoniaca. — E' solubilissimo nell'acqua e nell'alcole, e non cristallizza che con grande difficoltà.

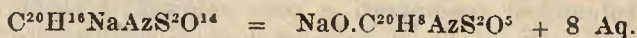
Naftionato di soda. — Il metodo più conveniente per preparare questo sale consiste a riscaldare un miscuglio di acido naftionico greggio, e carbonato di soda in polvere con piccola quantità di alcole debole (a 60 per 100). Filtrando la soluzione mentr'è ancora bollente, e lasciandola riposare per lo spazio di 10 o 12 ore, si ottiene il naftionato di soda cristallizzato in bei prismi voluminosi trasparenti e poco colorati. L'acqua madre abbandonata all'aria in un vaso di larga superficie, come per esempio sarebbe un piatto di porcellana, produce coll'evaporazione spontanea nuovi cristalli, sebbene più colorati dei primi, e continua sempre a darne finchè rimane liquido da evaporare.

Per depurare il sale greggio così ottenuto, ho trovato utilissimo di ridurlo in polvere, e lavarlo in un imbuto di vetro con una soluzione alcoolica e concentrata di soda caustica. Il liquido alcalino discioglie benissimo la materia resinosa, lasciando intatto il naftionato di soda, che con questa semplice operazione si ottiene pochissimo colorato. Ciò fatto si discioglie il residuo in una piccola quantità di alcole debole bollente, si tratta con carbone animale e si fa cristallizzare. La stessa operazione si ripete, finchè i cristalli ottenuti si mostrano sensibilmente colorati.

Il naftionato di soda così preparato si presenta in cristalli voluminosi regolarissimi appartenenti al sistema del prisma monoclino. La forma che prendono in preferenza di ogni altra del suddetto sistema, è quella del prisma rombico. Raramente si ottengono del tutto bianchi: il più delle volte, guardati in massa, presentano una leggiera tinta giallognola o carnicina. Se invece di alcole debole, si fa cristallizzare il sale in quistione nell'acqua, i cristalli che si formano sono confusi e non presentano forme determinabili; pare inoltre che in tale stato racchiudano maggior quantità di acqua di cristallizzazione.

Il naftionato di soda, esposto all'aria allo stato secco, non si altera sensibilmente e non perde acqua di cristallizzazione; ma in soluzione a poco a poco si colora in rosso bruno, massime sotto l'influenza della luce solare. E' solubilissimo nell'acqua o

nell'alcole, insolubile nell'etere, pochissimo solubile ne' liquidi alcalini, siano acquosi siano alcoolici, e tanto meno per quanto maggiore è l'alcalinità del liquido. Per tale ragione una soluzione satura di naftionato di soda viene abbondantemente precipitata dalle soluzioni degli alcali fissi. Il suo sapore non è sensibile sulle prime; ma a capo di certo tempo divien dolce e persistente. La formula del sale cristallizzato nell'alcole debole è:

$$C^{20}H^{16}NaAzS^2O^{14} \;=\; NaO.C^{20}H^8AzS^2O^5 \;+\; 8\ Aq.$$

difatto i dati analitici che passo a riferire non ammettono altra interpretazione.

Per l'idrogeno ed il carbonio:

	I.	II.	III.
Sostanza adoperata . . .	0,432	0,4905	0,4665
Acido carbonico ottenuto .	0,5977	0,6715	0,6435
Acqua ottenuta	0,205	0,233	0,2175

Per l'Azoto:

0g,615 sostanza produsse 22,5 centimetri cubi azoto umido a 5° e 0,760.

Per il sodio:

I 0,705 sostanza diede 0,154 solfato soda.

II 1,0575 sostanza diede 0,2395 solfato di soda.

Per il solfo:

0,5885 sostanza diede 0,4215 solfato di barite.

Confrontando i numeri dedotti dalle analisi precedenti con quelli calcolati sulla formula $C^{20}H^8NaAzS^2O^6 + 8Aq$, si avrebbe:

	Calcolo	Analisi I.	II.	III.
Carbonio . . .	37,85	37,73	37,33	37,62
Idrogeno	5,05	5,27	5,27	5,17
Azoto	4,42	4,50	4,50	4,50
Sodio	7,26	7,07	7,33	7,20 [1]
Solfo	10,09	9,76	9,76	9,76
Ossigeno	35,33	35,67	35,81	35,75
	100,00	100,00	100,00	100,00

Quanto all'acqua di cristallizzazione il naftionato di soda ne abbandona facilmente 7 equivalenti ad una temperatura inferiore a 100°, ma ritiene con molta forza l'ottavo, il quale non si sviluppa che ad una temperatura di 130° circa:

I 1,743 sostanza riscaldata a 100° in una corrente di aria secca perdè 0,350 d'acqua.

In un'altra esperienza dello stesso genere, in cui peraltro la temperatura non fu spinta al di là di 80°, da:

II 1,4945 sale cristallizzato ebbi una perdita di 0,2975.

D'altra parte:

2,688 Idem perdè 0,6095 alla temperatura di 130° e questa perdita non divenne maggiore a 150°.

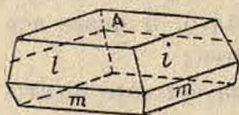
Per sette equivalenti si avrebbe sopra 100 parti:

Calcolo	Esperienza I.	II.
19,87	20,08 (100°)	19,91 (a 80°).

Per otto equivalenti:

Calcolo	Esperienza
22,71	22,67 (a 130°)

(1) Media delle analisi I e II.

Il sale privato di tutta l'acqua di cristallizzazione per mezzo del riscaldamento, dove venga esposto all'aria, riprende esattamente la quantità d'acqua che aveva perduto, e disciolto nell'acqua offre tutte le reazioni del sale primitivo. Se invece si mette in contatto dell'alcole acquoso, presenta un fenomeno alquanto singolare; la sua solubilità in questo liquido si trova molto diminuita, e non si discioglie compiutamente che dopo una prolungata ebollizione; il liquido raffreddandosi si rapprende in un ammasso di cristallini confusi aggruppati in forma di cavolfiore, e per conseguenza differentissimi da quelli del sale primitivo; ma dopo qualche ora tali cristalli diminuiscono di volume e si trasformano in grossi prismi, per l'aspetto, per la forma e per tutti gli altri caratteri identici con quelli del naftionato di soda ordinario.

La forma fondamentale di questo sale è un prisma rombico monoclino, rappresentato dall'annessa figura, in cui la base è inclinata sullo spigolo corrispondente all'angolo diedro laterale ottuso di 54°17'. Gli stessi angoli diedri laterali sono di 111°55' e gli assi della seguente proporzione:

a : b : c :: 1 :0,76047 :0,91382

Misure goniometriche			*Simboli delle facce*			
A sopra i = 118°56′			Per A	a :	∞ b :	∞ c
A	m =	96°34′	i ∞	a :	b :	c
i	i =	111°55′	m	a :	b :	c

Naftionato di barite. — Si ottiene facilmente, sia disciogliendo l'acido naftionico nell'acqua di barite, precipitando la base in eccesso con una corrente d'acido carbonico, ed evaporando la soluzione a dolce calore finchè il sale disciolto cominci a cristallizzare; sia per doppia decomposizione. Il sale ottenuto col primo metodo suol essere molto impuro e fortemente colorato in rosso dal solito corpo resinoso che accompagna l'acido greggio. Per depurarlo giova lavarlo con alcole freddo finchè questo liqui-

do non passi più sensibilmente colorato, dopo di che si discioglie il residuo nell'acqua bollente, si tratta con carbone animale e si fa cristallizzare.

Per doppia decomposizione si prepara disciogliendo del naftionato di soda puro e del cloruro di bario in piccola quantità di acqua bollente. Questo metodo, preferibile al primo sotto tutti i rapporti, dà immediatamente il naftionato di barite abbastanza puro, che cristallizza col raffreddamento della soluzione. Facendolo cristallizzare un altro paio di volte nell'acqua bollente, si ottiene privo di ogni traccia di cloruro di bario. Bisogna per altro non impiegare una quantità di acqua troppo grande per disciogliere i due sali, perchè in tal caso il naftionato di barite, essendo abbastanza solubile, non cristallizzerebbe. L'operazione riesce benissimo, impiegando 1 parte di cloruro di bario, 2 di naftionato di soda cristallizzato e 10 di acqua.

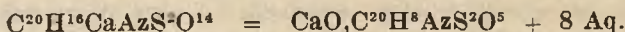
Il naftionato di barite cristallizza in due modi diversi a seconda della temperatura del liquido nell'atto che si formano i cristalli, e probabilmente contiene ne' due casi diverse quantità di acqua di cristallizzazione. Se s'impiega una piccola quantità di acqua, di guisa che la soluzione bollente sia abbastanza concentrata, la cristallizzazione comincia ad aver luogo nel liquido ancora caldo, e si formano delle laminette micacee di color bianco traente all'ametista; se invece la soluzione è molto diluita, il sale non comincia a cristallizzare che quando il liquido è del tutto raffreddato, ed in tal caso si formano delle tavole larghe e trasparenti di figura romboidale. In tale stato il naftionato di barite somiglia per l'aspetto esteriore al sale di calce, col quale è probabilmente isomorfo. Non sono peraltro riuscito a determinare la quantità di acqua di cristallizzazione che contiene, dappoichè i cristalli si effioriscono con tale rapidità, che anche prima di asciugarsi diventano opachi. Lo stesso fenomeno presentano quando si mettono in contatto dell'alcole, anche a freddo, o dell'acqua ad ogni temperatura superiore a 30°.

Naftionato di calce. — Si prepara questo sale facendo bollire l'acido naftionico greggio con latte di calce; evaporando a bagno maria la soluzione filtrata, ed abbandonando il liquido a se stesso per lo spazio di 12 a 24 ore, il naftionato di calce

produce de' cristalli voluminosi di color rossastro, per lo più emitropi e terminati da superfici curve. Seguitando ad evaporare l'acqua madre, si formano altri cristalli, ma più colorati de' primi. Di tutti i naftionati, il sale di calce è quello che si può ottenere più puro, e con mezzi più semplici. Basta difatti ridurlo in polvere, e lavarlo in un imbuto con alcole freddo che discioglie la materia resinosa, lasciando il sale quasi puro. Disciogliendolo nell'acqua bollente, e trattando il liquido con carbone animale, si ottengono de' cristalli in forma di tavole bianche, d'aspetto grasso ed imperfettamente trasparenti. Il più delle volte questi cristalli, osservati isolatamente, non hanno nessun colore, ma guardati in massa presentano una tinta rosea bellissima.

Il naftionato di calce è solubilissimo nell'acqua, quasi affatto insolubile nell'alcole. Esposto all'aria allo stato secco non si altera, e non si effiorisce: in soluzione nell'acqua si colora, come fanno gli altri naftionati. Non esercita reazione acida nè alcalina sui colori vegetabili, e possiede tutte le altre reazioni dei sali formati dall'acido naftionico.

Le analisi conducono alla formula:

$$C^{20}H^{16}CaAzS^{2}O^{14} \quad = \quad CaO,C^{20}H^{8}AzS^{2}O^{5} + 8\ Aq.$$

come apparisce dai numeri infrascritti.

Per l'idrogeno ed il carbonio:

	I.	II.	III.
Sostanza impiegata	0,438	0,440	0,4625
Ac. carbonico ottenuto . .	0,611	0,6135	0,6505
Acqua ottenuta	0,210	0,206	0,217

Per l'azoto:

0g,651 Naftionato di calce diede 23,5 centimetri cubici di azoto a 9° e 0m,7718.

Per il calcio:

I 0,6725 sostanza lasciò 0,144 solfato di calce:

II 1.4535 sostanza lasciò 0.3155 solfato di calce;

o sia per 100 parti:

	Calcolo	Analisi		
		I.	II.	III.
Carbonio	38,22	38,04	38,02	38,35
Idrogeno	5,10	5,32	5,19	5,21
Azoto	4,46	4,58	4,58	4,58
Calcio	6,37	6,30	6,38	6,34 (1)
Solfo	10,19	»	»	»
Ossigeno	35,66	»	»	»
	100,00			

Quanto all'acqua di cristallizzazione ho osservato la stessa particolarità che ho fatto notare parlando del naftionato di soda, cioè sette equivalenti si sviluppano a 100°, mentre l'ottavo non si separa che ad una temperatura di 140° circa.

I. 1,9275 Naftionato di calce cristallizzato, essendo stato riscaldato a 100° in una corrente d'aria secca, perdè 0,385 acqua. La perdita non aumentò portando la temperatura del bagno da 100° a 120°. Fra 145° e 150° la perdita totale divenne 0,4385 sulla quantità di sale sopraindicata.

In una seconda esperienza:

II. 1,6015 Sale cristallizzato perdè 0,321 acqua fra 100° e 110°: a 160° giunse a 0,367

o sia in centesimi:

	Calcolo	Esperienza	
		I.	II.
Per 7 equivalenti	20,05	19,97	20,04
Per 8 equivalenti	22,91	22,75	22,91

I cristalli del naftionato di calce hanno per forma fondamentale un prisma rombico monoclino, in cui la base è inclinata

(1) Media delle analisi I e II.

sullo spigolo corrispondente all'angolo diedro laterale ottuso di 48°38'. Gli stessi angoli diedri laterali sono di 117°4' e gli assi a, b, c nel rapporto di:

$$1 : 1{,}3553 : 1{,}6623.$$

	Angoli	
	Misurati	*Calcolati*
A sopra i	= 124°19′	
A e	= 115°41′	115°36′
A o	= 116°30′	116°12′
A m	= 59°30′	
i i	= 117° 4′	

Simboli delle facce.

Per A	$a : \infty b : \infty c$
i	$\infty a : b : c$
e	$a : \frac{2}{9} b : \infty c$
o	$a : \infty b : \frac{2}{9} c$
m	$a : b : c$

Ne' cristalli gemini s'è trovato con la misura diretta l'inclinazione della faccia A d'un cristallo sulla faccia A dell'altro cristallo =172°44′ circa. Quindi il piano di geminazione è inclinato sulla faccia A di ciascun cristallo di 93°38′ ed il suo simbolo è

$$a : \frac{11}{21} b : \infty c.$$

Naftionato di magnesia. — Si prepara facilmente facendo bollire per un paio d'ore un miscuglio di acqua, acido naftionico greggio e idrocarbonato di magnesia: per due parti di acido basta impiegare una parte di idrocarbonato. Cessato lo sviluppo

di acido carbonico che non si manifesta, che alla temperatura dell'ebollizione, si filtra il liquido: col raffreddamento il sale di magnesia cristallizza in prismi aghiformi fortemente colorati in rosso. Per depurarlo si fa cristallizzare più volte, disciogliendolo nell'alcole debole bollente. L'alcole in tal caso ritiene la maggior parte della sostanza colorante, ed il sale si ottiene più scolorito ad ogni nuova cristallizzazione.

Il naftionato di magnesia cristallizza in due forme diverse a seconda della temperatura in cui si formano i cristalli, e ne' due casi contiene altresì una diversa quantità di acqua di cristallizzazione. I cristalli che si formano per il raffreddamento di una soluzione concentrata sono de' lunghi prismi rombici terminati da sommità diedre, che sembrano appartenere al sistema rettangolare, e racchiudono otto equivalenti di acqua di cristallizzazione, come i naftionati di soda e di calce. La loro composizione è per conseguenza rappresentata dalla formula $MgO,C^{20}H^8AzS^2O^5+8Aq$. Difatti:

2,104 Sale precedente riscaldato a 150° in una corrente d'aria secca, perdè 0,487 acqua;

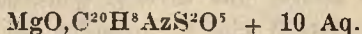
0,848 Idem calcinato con acido solforico, lasciò per residuo 0,165 solfato di magnesia;
o sia per 100 parti:

	Calcolo	*Analisi*
Acqua	23,52	23,15
Magnesio	3,96	3,92

I cristalli precedenti esposti all'aria alla temperatura comune ne assorbono facilmente l'umidità e diventano opachi, circostanza che mi ha impedito di determinare la forma per mezzo del goniometro. Avendo riscaldato una certa quantità di tali cristalli in gran parte efflloriti, si sviluppò una quantità d'acqua corrispondente a 26 per 100 circa, cioè maggiore di quella ottenuta nelle stesse condizioni dal sale non ancora alterato.

L'acqua madre del sale precedente abbandonata nel vuoto della macchina pneumatica, ovvero all'evaporazione spontanea, produce de' cristalli voluminosi e di bellissima apparenza appar-

tenenti al sistema del prisma monoclino. Tali cristalli sono di color rossastro, e non si alterano in contatto dell'aria; nell'acqua calda, al contrario, prima di disciogliersi si disidratano parzialmente diventando opachi. Col riscaldamento perdono facilmente parte dell'acqua alla temperatura di 100°: ma le ultime porzioni non si sviluppano che ad una temperatura molto maggiore, siccome si è osservato pei naftionati di soda e di calce. La quantità d'acqua che questo sale perde col riscaldamento conduce alla formula:

$$MgO,C^{20}H^{8}AzS^{2}O^{5} + 10\ Aq.$$

2,1285 sostanza perdè 0,587 acqua a 150°, o sia 27,56 per 100: il calcolo indicherebbe 27,78.

La forma fondamentale di tali cristalli è un prisma rombico monoclino di 76°22'.

La base è inclinata sullo spigolo corrispondente all'angolo diedro laterale acuto di 46°57'. Per gli assi si ha la proporzione:

a: b: c:: 1: 0,8416: 0,4837.

ANGOLI

	Misurati	*Calcolati*
A sopra B	= 132°51′	133°.3′
A i	= 114°57′	
A e	= 77°43′	
i i	= 76°22′	

Simboli delle facce.

A	a: ∞ b: ∞ c		e	a:	b: ∞ c	
B	∞ a: b: ∞ c		i	∞ a:	b:	c

Naftionato di zinco. — Si ottiene per doppia decomposizione disciogliendo in una piccola quantità d'acqua bollente due parti in peso di naftionato di soda ed una di solfato di zinco. Col

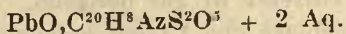
raffreddamento del liquido il sale cristallizza in larghe lamine perlacee, che hanno l'apparenza della naftalina. Talvolta la soluzione non cristallizza, sebbene del tutto raffreddata; basta in tal caso agitare il liquido per determinare la cristallizzazione del sale.

Depurato per mezzo di varie cristallizzazioni prima nell'alcole e poi nell'acqua, si presenta in lamine allungate di figura romboidale, trasparenti e di color rosso. E' solubilissimo nella acqua; si scioglie pure nell'alcole anidro, massime con l'aiuto del calore, e con il raffreddamento cristallizza in prismi corti quadrangolari. Riscaldato alla temperatura di 90° circa comincia a perdere la sua acqua di cristallizzazione e diviene opaco; ma per renderlo intieramente anidro bisogna riscaldarlo per molto tempo in una corrente di aria secca ad una temperatura di 150° a 160°. Ad un grado di calore più forte si decompone sviluppando il solito vapore aromatico, e più tardi dell'acido solforoso, come fanno gli altri naftionati.

Naftionato di piombo. — Disciogliendo nello stesso liquido naftionato di soda ed acetato di piombo, i due sali non si decompongono, e coll'evaporazione cristallizzano separatamente. Se invece si fa disciogliere a caldo del nitrato di piombo in una soluzione abbastanza concentrata di naftionato di soda, col raffreddamento del liquido cristallizza il naftionato di piombo in aghetti corti di color rossastro.

Il sale in questione non si ottiene mai bianco; ma è sempre più o meno colorato in rosso. E' passabilmente solubile nell'acqua ma insolubile nell'alcole. Cristallizza talvolta in aghetti aggruppati intorno ad un centro comune, tal altra in piccoli grani. Facendolo bollire nell'acqua, si altera; la soluzione in tal caso si colora in rosso, e perde a poco a poco la facoltà di cristallizzare. Questo sale arrossa la carta di laccamuffa.

Riscaldato a 150° in una corrente d'aria secca, abbandona due equivalenti d'acqua. La sua formula è per conseguenza:

$$PbO,C^{20}H^{8}AzS^{2}O^{5} + 2\ Aq.$$

Difatto:

2,0575 Naftionato di piombo perdè 0.106 a 150° o sia 5.15 per 100.

Il calcolo darebbe 5,24.

Naftionato di rame. — Il sale di protossido non esiste. Versando del solfato di rame in una soluzione di naftionato di soda, il liquido si colora fortemente in rosso, ma non si ottiene precipitato di sorta. Versandovi dell'alcole, si forma un precipitato cristallino che è il solfato di rame messovi in eccesso. Il liquido evaporato a secco nel vuoto della macchina pneumatica, lascia un residuo di color rosso-bruno che non offre il più leggiero indizio di cristallizzazione. Questo residuo ridisciolto nell'acqua e trattato con una soluzione di potassa caustica precipita nel sottossido di rame idrato. Il che fa vedere che l'acido naftionico riduce parzialmente il protossido di rame, trasformandolo in sottossido.

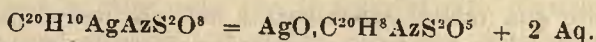
Naftionato di argento. — Si ottiene facilmente versando una soluzione di nitrato d'argento perfettamente neutro nel naftionato di soda. Il precipitato bianco che si forma sulle prime si ridiscioglie, ma indi a poco diviene permanente e prende l'aspetto di una polvere bianca leggera e caseosa, che talvolta conserva gli stessi caratteri per tutto il tempo che si impiega a prepararlo, tal altra si converte rapidamente in cristallini granellosi pesanti e di splendore adamantino.

Il naftionato d'argento è un poco solubile nell'acqua, soprattutto a caldo, ed in quest'ultimo caso cristallizza col raffreddamento del liquido. Esposto all'azione della luce diviene grigiastro; ma la decomposizione non fa ulteriori progressi. Sottoposto all'azione del calore, si decompone tranquillamente esalando i prodotti volatili che risultano dalla decomposizione degli altri naftionati, e lascia un residuo d'argento mescolato a molto carbone, che brucia con grandissima difficoltà, tanto che per determinare la quantità d'argento contenuta in questo sale, sono stato costretto a completare la combustione del residuo precedente in una corrente di gas ossigeno.

E' un fatto singolare che l'acido naftionico possa non solo combinarsi coll'ossido d'argento, ma formare ancora un sale ab-

bastanza stabile, mentre invece riduce immediatamente l'ossido di rame che certamente è molto più stabile del primo. Questa apparente anomalia dipende, a mio avviso, dall'essere l'ossido di argento una base più energica dell'ossido di rame, e che per conseguenza satura assai meglio l'acidità dell'acido naftionico, il quale siccome si è già detto, si altera allo stato libero, mentr'è stabilissimo in presenza delle basi alcaline.

Il naftionato d'argento analizzato sì nella modificazione amorfa, che in quella cristallina mi ha dato la stessa composizione, che è rappresentata dalla formula:

$$C^{20}H^{10}AgAzS^{2}O^{8} = AgO,C^{20}H^{8}AzS^{2}O^{5} + 2\ Aq.$$

colla quale concordano i dati delle seguenti analisi.
Carbonio e idrogeno:

I. 0,382 sale cristallizzato produsse 0,1055 acqua e 0,483 acido carbonico;

II. 0,432 sale amorfo 0,117 acqua e 0,542 acido carbonico.
Azoto:

0g,5565 sale cristallizzato diede 20 cent. cub. azoto umido a 21° e 0m,7655.
Solfo:

I. 0,564 Sale cristallizzato 0,3745 solfato di barite;

II. 0,5015 Sale amorfo 0,340 solfato di barite.
Argento:

I. 0,5195 Sale cristallizzato lasciò 0,163 argento metallico;

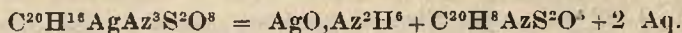
II. 0,744 Sale amorfo 0,2335 argento metallico.

Traducendo in centesimi i dati delle analisi precedenti, si avrà:

	Analisi		*Calcolo*
	(Sale crist.)	(Sale am.)	
Carbonio . . .	34,48	34,21	34,48
Idrogeno . . .	3,07	3,00	2,88
Azoto	4,16	»	4,02
Solfo	9,12	9,31	9,20
Ossigeno . . .	17,80	»	18,39
Argento . . .	31,37	31,38	31,03
	100,00		100,00

D 'altra parte riscaldando 1.7675 di naftionato d'argento alla temperatura di 120°, ebbi una perdita d'acqua di 0,0925 che non divenne maggiore a 130°, corrispondente a 5,23 per 100. Il calcolo darebbe 5,17.

Naftionato d'argento ammoniacale. — Trattando il sale precedente con acqua calda, ed aggiungendo al liquido dell'ammoniaca, si forma una soluzione perfettamente limpida e scolorita. che col raffreddamento lascia depositare il naftionato d'argento ammoniale in cristalli granellosi di color bianco grigiastro. Questo sale si altera pochissimo in presenza della luce, e somiglia per l'aspetto alla varietà cristallizzata del sale precedente. Contiene gli elementi del naftionato d'argento e quelli di due equivalenti di ammoniaca. La sua formula è per conseguenza:

$$C^{20}H^{16}AgAz^{3}S^{2}O^{8} = AgO,Az^{2}H^{6} + C^{20}H^{8}AzS^{2}O^{5} + 2\ Aq.$$

0,5968 sostanza diede 0,233 acqua e 0,6937 acido carbonico;

0g,642 sostanza produsse 56,5 cent. cub. azoto saturo di umidità a 10°,5 e 0^{m},773;

0,4245 sostanza bruciata in una corrente di gas ossigeno lasciò 0,1225 argento metallico.

Da cui si ricava per 100 parti:

	Calcolo	*Analisi*
Carbonio	31,41	31,70
Idrogeno	4,19	4,33
Azoto	10,99	10.76
Solfo	8,38	»
Ossigeno	16,76	»
Argento	28,27	28,85 (1)
	100,00	

(1) L'analisi dà un leggiero eccesso di carbonio e di argento, e un po' meno di azoto di quello che indicherebbe il calcolo. Secondo ogni probabilità, questa differenza deriva da ciò che il sale, lasciato all'aria libera, sviluppa qualche traccia d'ammonica.

Siccome questo sale si decompone col riscaldamento, sviluppando ammoniaca, non ho potuto verificare coll'esperienza la preesistenza de' due equivalenti d'acqua che la composizione elementare autorizza ad ammettervi.

Acido tionaftamico. — Ho già accennato che il liquido giallo derivante dal trattamento della nitronaftalina col solfito d'ammoniaca, oltre l'acido naftionico già descritto, contiene un altro prodotto anch'esso di natura acida, cui ho dato il nome di *acido tionaftamico*. Il corpo cristallizzato di color giallo arancio che si deposita col raffreddamento del liquido debitamente evaporato, non è altra cosa che il tionaftamato d'ammoniaca, il quale si può ottenere abbastanza puro con reiterate cristallizzazioni nell'acqua o nell'alcole. Ma se per mezzo di un altro acido si tenta d'isolare l'acido tionaftamico, questo, appena divenuto libero, si scinde in acido solforico ed in un'altra sostanza azotata di natura basica, che presenta tutti i caratteri assegnati da Zinin alla naftalidina da lui ottenuta sottopendo la nitronaftalina alla azione del solfuro d'ammonio. Per tale ragione aggiungendo un acido libero alla soluzione d'un tionaftamato, anche alla temperatura ordinaria, cristallizza il solfato di naftalidina; ond'è che se poi si versa del cloruro di bario, vi cagiona un abbondante precipitato di solfato di barite, mentre l'ammoniaca ne precipita l'alcaloide. Lo stesso acido acetico è capace di produrre tale decomposizione; l'acido tionaftamico per conseguenza non si può ottenere allo stato libero.

I tionaftamati sono tutti solubili e cristallizzati, e si somigliano moltissimo per l'aspetto e per il colore. Allo stato solido si presentano in larghe lamine perlacee di color rossastro o ametista, in modo da imitare l'apparenza dello smalto interno di certe conchiglie. Le loro soluzioni non sono precipitate da nessun reagente; gli acidi le decompongono, e se sono abbastanza concentrate, cristallizza il solfato di naftalidina. Tali soluzioni, lasciate in contatto dell'aria, si alterano prontamente colorandosi in rosso bruno, massime in presenza degli acidi liberi e coll'azione del calore o della luce solare. Gli alcali al contrario ne aumentano la stabilità, ed è per questa ragione che i tionaftamati si ottengono assai meno colorati quando si fanno cristallizzare in contatto di un leggero eccesso di base.

Sebbene sembri che i sali dell'acido tionaftamico perfettamente puri siano privi di colore, non sono mai riescito ad ottenerli del tutto bianchi; ciò non ostante la traccia di materia colorante che così ostinatamente vi aderisce, non influisce sensibilmente sulla composizione. Il coloramento che sogliono presentare deriva dall'azione che l'ossigeno dell'aria esercita sulla naftalidina, la quale si trasforma in una resina di color violaceo; e siccome in tal caso per ogni equivalente di tionaftamato che si decompone divengono liberi due equivalenti di acido solforico, di cui uno solo resta saturato dalla base del sale, il liquido diviene necessariamente acido, e questa cagione aggiunta alla prima contribuisce potentemente ad accelerarne la decomposizione. Se si riscalda per molto tempo una soluzione di tionaftamato di potassa perfettamente neutro ad una temperatura di 80° o 90°, avendo cura di rimpiazzare di tanto in tanto l'acqua evaporata, si osservano i seguenti fenomeni. Il liquido sulle prime si colora, poi una materia resinosa fusa si rende alla superficie e vi galleggia: saggiato in tale stato, presenta reazioni acide marcatissime, il cloruro di bario vi produce un abbondante precipitato di solfato di barite, mentre l'ammoniaca ne precipita la naftalidina; inoltre filtrando la soluzione e lasciandola raffreddare, cristallizza del solfato di naftalidina. Se invece si riscalda allo stesso modo una soluzione di tionaftamato di potassa dopo di avervi aggiunto una traccia piccolissima di potassa caustica, per quanto si prolunghi l'azione del calore, non si formerà nè acido solforico, nè naftalidina, nè si osserverà alcuno de' fenomeni di sopra descritti: il sale resterà inalterato, sicchè si potrà far cristallizzare coll'evaporazione del liquido. E' notevole che per rendere stabile il tionaftamato di potassa basti una quantità di alcali così piccola, da non comunicare alla soluzione del sale una reazione sensibile alla carta reagente.

Distillando un tionaftamato con un eccesso di calce effiorita, si ottiene un liquido oleoso che raffreddandosi cristallizza, e non è altra cosa che la naftalidina scoperta da Zinin.

Le combinazioni dell'acido tionaftamico colle basi si possono facilmente ottenere per doppia decomposizione per mezzo del sale ammoniacale, il quale si forma in quantità abbondante nel

trattamento diretto dalla nitronaftalina col solfito d'ammoniaca. Il tionaftamato d'ammoniaca per altro presenta due inconvenienti: si altera molto più facilmente degli altri sali, ed essendo solubilissimo sì nell'acqua che nell'alcole, se ne perde una gran quantità quando per depurarlo si fa cristallizzare. Ond'è che avendo una certa quantità di tionaftamato d'ammoniaca greggio, è preferibile di convertirlo immediatamente in sale di potassa, il quale non è molto solubile nell'acqua, e meno assai in un miscuglio di acqua e di alcole; si altera assai meno del sale di ammoniaca, e si presta benissimo alla preparazione degli altri tionaftamati.

Tionaftamato d'ammoniaca. — Per depurare il prodotto greggio ottenuto col metodo di sopra descritto, si discioglie nel doppio del suo peso di acqua bollente, e si fa cristallizzare. Per prevenire la decomposizione del sale giova aggiungere alla soluzione qualche goccia di ammoniaca.

Cristallizza in laminette micacee di color rossastro, solubilissime nell'acqua e nell'alcoole. L'analisi di questo sale mi ha dato risultati molto discordanti, che perciò stimo inutile di riferire.

Tionaftamato di potassa. — Questo sale si prepara facilmente, ma non sono riuscito ad ottenerlo affatto scolorito nè con reiterate cristallizzazioni, nè per mezzo del carbone animale. Si ottiene facendo bollire con carbonato di potassa una soluzione di tionaftamato d'ammoniaca, finchè non sia cessato lo sviluppo de' vapori ammoniacali. E' utile impiegare un eccesso di carbonato alcalino, il quale diminuendo la solubilità del sale, ne facilita la cristallizzazione, ed inoltre lo preserva dall'azione alteratrice dell'aria. Col raffreddamento del liquido il tionaftamato di potassa cristallizza in larghe lamine perlacee come l'acido borico.

E' solubilissimo nell'acqua pura, pochissimo solubile nelle soluzioni di potassa caustica o di carbonato di potassa, e tanto meno quanto maggiore è l'alcalinità del liquido, appena solubile nell'alcoole. Riscaldato a 150° in una corrente d'aria secca, non diminuisce di peso, per cui si può considerare come anidro.

Avendone fatta l'analisi, ho ottenuto i seguenti risultati:

Carbonio e idrogeno:

I. 0.508 sostanza 0,1485 acqua e 0,835 acido carbonico;

II. 0,4115 sostanza 0,119 acqua e 0,6925 acido carbonico.

Per l'azoto:

0,626 sostanza, produsse 28,2 cent. cub. gas azoto saturo di umidità a 5°,5 e $0^m,761$.

Per il solfo:

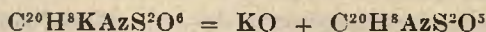
I. 0,614 sostanza, 0,5565 solfato di barite;

II. 0,873 sostanza, 0,7775 solfato di barite.

Per il potassio:

0,784 sostanza, 0,259 solfato di potassa perfettamente neutro.

I quali conducono alla formula:

$$C^{20}H^8KAzS^2O^6 = KO + C^{20}H^8AzS^2O^5$$

come si deduce confrontando i seguenti numeri ottenuti coll'esperienza con quelli dedotti dalla formula per mezzo del calcolo:

	Calcolo	*Analisi*	
		I.	II.
Carbonio	45,97	45,79	45,89
Idrogeno	3,06	3,24	3,21
Azoto	5,36	5,53	5,53
Solfo	12,26	12,34	12,13
Potassio	14,98	14,83	14,83
Ossigeno	18,37	18,27	18,41
	100,00	100,00	100,00

Tionaftamato di soda. — Si prepara come il sale di potassa, decomponendo il tionaftamato di ammoniaca per mezzo del carbonato di soda, nelle stesse condizioni e colle stesse avvertenze.

E' poco solubile nell'acqua fredda, solubilissimo nell'acqua bollente, da cui col raffreddamento cristallizza in lamelle dotate di splendore micaceo ed aggruppate insieme in masse mammel-

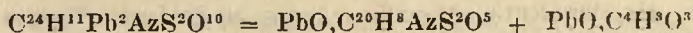
lonari di color rossastro. E' pochissimo solubile in una soluzione di carbonato di soda, massime se è molto concentrata.

Tionaftamato di piombo. — Si ottiene versando del nitrato di piombo in una soluzione concentrata e bollente di tionaftamato di potassa. A misura che il liquido si raffredda, il sale di piombo si deposita in grani cristallini che si depurano con una seconda cristallizzazione. E' necessario che il tionaftamato di potassa sia in eccesso rispetto al nitrato di piombo; mentre nel caso opposto si precipita un sale doppio, che pare formato da equivalenti eguali di nitrato e tionaftamato.

Il tionaftamato di piombo si presenta in polvere cristallina, leggiera, di color rossastro, pochissimo solubile nell'acqua e quasi affatto insolubile nell'alcoole.

Tionaftamato ed acetato di piombo. — Mescolando due soluzioni concentrate e quasi bollenti, l'una di tionaftamato di potassa e l'altra di acetato di piombo acidulata con acido acetico, col raffreddamento del liquido cristallizza un sale doppio in lamine allungate e riunite intorno ad un centro comune. E' necessario per altro che l'acetato di piombo sia in eccesso rispetto al tionaftamato di potassa.

Questo sale è poco solubile a freddo, più solubile a caldo, di aspetto perlaceo e di color rossastro come tutti i sali dello acido tionaftamico. Trattato con acido solforico, dà acido acetico ed i soliti prodotti della decomposizione dell'acido tionaftamico. Col riscaldamento in una corrente d'aria secca non perde acqua. La sua composizione è rappresentata dalla formula:

$$C^{24}H^{11}Pb^{2}AzS^{2}O^{10} = PbO,C^{20}H^{8}AzS^{2}O^{5} + PbO,C^{4}H^{3}O^{3}$$

colla quale si accordano i risultati dell'analisi seguenti.

Il piombo fu determinato allo stato di solfato, decomponendo il sale con acido solforico concentrato e calcinando il residuo:

0,5685 sostanza diede 0,350 solfato di piombo.

Per determinare il solfo decomposi il sale facendolo bollire con una soluzione di carbonato di soda. Il liquido separato dal carbonato di piombo venne riscaldato con un eccesso di acido

idroclorico, e l'acido solforico prodotto fu precipitato per mezzo del cloruro di bario:

0,645 sostanza trattata in tal modo, produsse 0,309 solfato di barite.

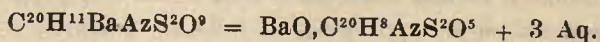
D'altra parte:

1.0745 sostanza diede 26,5 cent. cub. gas azoto saturo di umidità a 9°,5 e 0^m,7648.

D'onde si cava per la composizione in centesimi.

	Calcolo	Analisi
Carbonio	29,51	»
Idrogeno	2,25	»
Azoto	2,87	2,99
Solfo	6,56	6,53
Piombo	42,42	42,07
Ossigeno	16,39	»
	100,00	

Tionaftamato di barite. — Questo sale si prepara facilmente per doppia decomposizione mescolando due soluzioni concentrate e bollenti, l'una di cloruro di bario, l'altra di tionaftamato di potassa. Col raffreddamento il tionaftamato di barite cristallizza in lamine micacee di color rossastro. La sua formula è:

$$C^{20}H^{11}BaAzS^2O^9 = BaO,C^{20}H^8AzS^2O^5 + 3\ Aq.$$

Col riscaldamento abbandona i tre equivalenti d'acqua di cristallizzazione che contiene e diventa anidro. Difatto:

1,968 sale crisallizzato riscaldato a 120° perdè 0,168 acqua, o sia 8,53 per 100: il calcolo darebbe 8,50.

Per l'idrogeno ed il carbonio:

0,548 sostanza produsse 0,187 acqua e 0,750 acido carbonico.

Per determinare il solfo disciolsi 0,9065 del sale precedente nell'acqua calda, vi aggiunsi dell'acido idroclorico e feci bollire la soluzione per qualche istante: si formò un precipitato di

solfato di barite che, raccolto, lavato e pesato, fu trovato 0,331. Il liquido, separato dal solfato di barite, fu precipitato con cloruro di bario; questa seconda quantità di solfato di barite, eguale alla prima, pesò 0,3315. Dunque:

I. 0,9065 Tionaftamato di barite diede 0,331 solfato di barite contenente tutto il bario, e 0,331 + 0,3315 = 0,6625 solfato di barite contenente tutto il solfo del sale.

Questa esperienza inoltre dimostra che la quantità d'acido solforico risultante dalla decomposizione dell'acido tionaftamico contenuto nel sale di barite è esattamente doppia di quella che si richiederebbe per saturare la base.

II. 0,680 dello stesso sale calcinato con acido solforico lasciò per residuo 0,251 di solfato di barite.

D'onde si ha per 100 parti:

	Calcolo	*Analisi*	
		I.	II.
Carbonio	37,75	37,32	»
Idrogeno	3,46	3,78	»
Azoto	4,41	»	»
Solfo	10,07	10,04	»
Bario	21,59	21,45	21,68
Ossigeno	22,72	»	»
	100,00		

I sali di calce e di magnesia sono solubilissimi, e somiglianosì per il colore che per l'aspetto agli altri tionaftamati.

Abbiamo veduto che sotto l'influenza degli acidi liberi l'acido tionaftamico si decompone trasformandosi in acido solforico e naftalidina. Questa reazione è così netta, che con tal metodo si possono facilmente preparare la naftalidina ed i suoi sali.

Versando dell'acido solforico diluito in una soluzione di tionaftamato di potassa, di soda o di ammoniaca, e riscaldando il miscuglio, anche prima che il liquido cominci a bollire, si

forma una poltiglia cristallina; e se la soluzione è abbastanza concentrata, si rapprende in un ammasso di cristalli lamellari dotati di splendore argentino. Seguitando a riscaldare, i cristalli si ridisciolgono, e col raffreddamento si depositano di nuovo. Questi cristalli, depurati con varie cristallizzazioni nell'acqua o nell'alcole, costituiscono il solfato di naftalidina descritto da Zinin.

L'idroclorato si prepara col metodo seguente. Si riscalda una soluzione acquosa abbastanza concentrata di tionaftamato di potassa, di soda o di ammoniaca finchè sia vicina a bollire, ed in tale stato vi si aggiunge dell'acido idroclorico puro, indi si fa bollire il miscuglio per qualche istante. Se la soluzione è molto concentrata, si forma anche a caldo un deposito cristallino composto di solfato e idroclorato di naftalidina; in tal caso si aggiunge un poco d'acqua e si riscalda finchè tutto il deposito sia ridisciolto. Ciò eseguito, si precipita tutto l'acido solforico per mezzo del cloruro di bario in eccesso, si riscalda di nuovo e si filtra il liquido ancora bollente per separarlo dal solfato di barite. Col raffreddamento l'idroclorato di naftalidina cristallizza in lunghi aghetti aggruppati intorno ad un centro comune. Aggiungendo dell'acido idroclorico concentrato all'acqua madre, cristallizza una nuova quantità dell'idroclorato di sopra descritto, il quale è tanto meno solubile quanto maggiore è la quantità di acido idroclorico che il liquido contiene. Un'avvertenza necessaria alla buona riuscita dell'operazione è quella d'impiegare acido idroclorico puro; che se invece si facesse uso di quello del commercio, si otterrebbe un prodotto molto colorato per la presenza del percloruro di ferro, il quale, come tra poco vedrassi, altera profondamente la naftalidina ed i suoi sali.

L'idroclorato così ottenuto è alterabilissimo sotto l'influenza dell'ossigeno dell'aria, sopratutto allo stato umido, nè è possibile depurarlo facendolo cristallizzare, sia nell'acqua, sia nell'alcoole. Esposto all'azione del calore, in gran parte si volatilizza, mentre qualche traccia si decompone. Il prodotto sublimato si presenta in fiocchi cristallini, leggieri e bianchi come la neve. In tale stato è inalterabile; ed esposto all'aria, anche per più mesi, non presenta il più leggiero indizio di coloramento.

Si può ottenere facilmente ed in abbondanza la naftalidina, distillando un tionaftamato, o meglio ancora l'idroclorato precedentemente descritto con un eccesso di calce effiorita. Questo metodo ne produce in tale abbondanza e con tanta facilità che forse è preferibile a quello impiegato da Zinin.

La naftalidina ed i suoi sali indistintamente presentano una reazione caratteristica, di cui non trovo fatta nessuna menzione: il percloruro di ferro, il nitrato d'argento, il bicloruro d'oro, ed in generale i corpi ossidanti, alcuni immediatamente, altri dopo un certo tempo, vi producono un precipitato di color ceruleo bellissimo che dopo qualche istante volge al paonazzo. Questo precipitato costituisce un prodotto di ossidazione della naftalidina, al quale darò il nome di *naftameina*.

Per preparare la naftameina si discioglie l'idroclorato di naftalidina nell'alcole, e si diluisce la soluzione con acqua. Nel caso che il liquido s'intorbidasse, bisognerebbe aggiungere un po' d'alcole finchè non fosse ristabilita la trasparenza; indi agitando continuamente, vi si fa cadere goccia goccia una soluzione diluita di percloruro di ferro in leggiero eccesso. Si lascia riposare il liquido per qualche ora agitandolo di tanto in tanto, indi si filtra e si lava il precipitato prima con acqua finchè il liquido che passa non intorbida più la soluzione di nitrato d'argento, poi con alcoole. Finalmente si dissecca il prodotto nel vuoto pneumatico. La soluzione in cui la naftameina s'è precipitata, contiene una gran quantità di protocloruro di ferro e di cloruro d'ammonio, e però versandovi della potassa si forma un precipitato nero di ossido di ferro magnetico, e si sviluppano abbondanti vapori ammoniacali. Questa esperienza dimostra in modo evidente che la naftalidina, trasformandosi in naftameina, perde idrogeno e gli elementi dell'ammoniaca.

La naftameina così ottenuta è una polvere leggiera, amorfa, di colore paonazzo carico, di modo che somiglia moltissimo alla orceina di Robiquet. Messa in contatto dell'acqua vi galleggia alla superficie senza bagnarsi. E' insolubile nell'acqua, nella ammoniaca e nella potassa caustica. L'alcoole ne discioglie una piccola quantità, acquistandone il colore. L'etere la discioglie abbondantemente; la soluzione è di color paonazzo, e coll'evapo-

razione spontanea deposita la naftameina allo stato di polvere amorfa. L'acido solforico concentrato la discioglie a freddo, producendo un liquido azzurro che somiglia ad una soluzione d'indaco nell'acido solforico; l'acqua ne precipita la naftameina alquanto alterata. E' solubile pure nell'acido acetico concentrato; la soluzione è di un bel colore violaceo, e non è precipitata dall'acqua pura; ma gli acidi, come l'acido solforico, idroclorico, nitrico, ossalico; gli alcali, come l'ammoniaca, la potassa, la soda, i cloruri di sodio, d'ammonio, di platino, di ferro, di mercurio, di bario; i solfati di soda, di protossido di ferro, di magnesia; i nitrati di barite, di argento, il prussiato giallo e rosso di potassa, il fosfato di soda, l'acetato di piombo, l'ossalato d'ammoniaca precipitano tutta la naftameina disciolta, lasciando un liquido affatto scolorito. Infine di tutti i corpi con cui ho fatto il saggio, uno solo ne ho trovato che non precipita la soluzione acetica di naftameina, ed è l'acido tartarico.

La natfameina esposta all'azione del calore si fonde, indi si decompone, esalando il solito vapore aromatico che possiede in tutto l'odore della naftalidina, ed in ultimo rimane un carbone lucido di difficile combustione, il quale si consuma senza lasciare residuo di sorta. Il colore che prendono i tionaftamati sotto l'influenza dell'aria e della luce è dovuto senza dubbio alla naftameina che in tal caso si forma, accompagnata probabilmente da altri prodotti.

Avendo fatto l'analisi di tale sostanza, impiegando prodotti provenienti da preparazioni diverse, ho ottenuto dei risultati che non si accordano bene fra di loro, e che però mi astengo dal riferire. Per ora non ho avuto il tempo d'indagare la causa di così fatte differenze; ma probabilmente riprenderò l'esame di questa sostanza in altra occasione.

Dalle esperienze descritte nel corso di questa memoria risulta che sotto l'influenza del solfito d'ammoniaca la nitronaftalina si trasforma in naftalidina, come per l'azione del solfuro di ammonio, colla differenza per altro che nel caso del solfito la naftalidina prodotta si accoppia coll'acido solforico derivante dall'ossidazione dell'acido solforoso, per formare due nuovi corpi di natura acida, rappresentati entrambi dalla formula $C^{20}H^{9}Az$

$S^2O^6 = HO + C^{20}H^8AzS^2O^5$. L'acido naftionico e l'acido tionaftamico, considerati sotto questo punto di vista, hanno la più perfetta analogia cogli acidi formati per l'accoppiamento dell'acido solforico colle altre materie organiche. Tuttavia le condizioni in cui si formano gli acidi vinici ordinari sono ben diverse da quelle che danno origine all'acido naftionico ed all'acido tionaftamico. I primi si ottengono trattando le sostanze organiche coll'acido solforico concentratissimo, e spesse volte bisogna ricorrere all'acido solforico anidro. Si sa difatto che sottoponendo l'alcoole alla azione dell'acido solforico a due equivalenti d'acqua, non si ottiene traccia di acido solfovinico. Quindi non senza ragione si ammette dai chimici che la forte affinità dell'acido solforico per l'acqua sia la causa principale che determina la formazione di quest'ultima per la reazione dell'ossigeno dell'acido sull'idrogeno del corpo organico, e per conseguenza l'accoppiamento. L'azione che il solfito d'ammoniaca esercita sulla nitronaftalina fa vedere che l'accoppiamento può aver luogo anche in presenza d'una gran quantità d'acqua, quando l'acido solforico e la materia organica s'incontrano allo stato nascente.

Quanto all'acido tionaftamico, la grande facilità con cui si converte in acido solforico e naftalidina prova abbastanza che nasce dall'accoppiamento di questi due corpi. L'acido naftionico invece è un composto stabilissimo, circostanza che è poco favorevole a tale ipotesi; ma d'altra parte, avendo riguardo alle condizioni in cui i prefati corpi si formano, sarebbe poco plausibile assegnare all'uno un'origine diversa da quella dell'altro.

Il caso di prodotti isomeri generati per l'accoppiamento degli stessi corpi non è certamente nuovo in chimica organica. L'acido solfovinico e l'acido isetionico sono isomeri, e presentano le stesse differenze di stabilità che si osservano tra l'acido tionaftamico e l'acido naftionico; ma fra' due primi esiste almeno differenza di origine, che potrebbe fino a un certo segno spiegare l'isomeria de' prodotti; mentre l'acido tionaftamico e l'acido naftionico si formano simultaneamente, nelle stesse condizioni e sotto l'influenza degli stessi corpi; sicchè sarebbe impossibile ascrivere l'isomeria de' due ultimi alla stessa causa. D'altronde non si potrebbe ammettere che l'uno di essi derivi dall'altro per una

azione secondaria del solfito d'ammoniaca, mentre in ciascuna operazione si formano in quantità presso a poco uguali, e per quanto avessi tentato non sono mai riescito a trasformare l'uno nell'altro, sottoponendoli all'azione di diversi reagenti, e sopratutto a quella dello stesso solfito d'ammoniaca. Del resto egli è impossibile nello stato presente della scienza di risolvere queste oscurissime questioni di chimica molecolare, per cui dobbiamo limitarci a ravvicinare i nuovi fatti che si vanno acquistando ad altri fatti analoghi che la scienza possiede, indicando non solo le analogie, ma ben anco le differenze; ed è appunto con questo intendimento che ho cercato di stabilire un confronto tra i prodotti dell'accoppiamento della naftalidina e quelli dell'alcoole vinico.

Notizie sulla tirosina (*).

Per ottenere con buon rendimento la tirosina dai tessuti cornei può procedersi nel modo seguente. Ad una miscela di 3 litri di acqua e 1300 grammi di acido solforico commerciale, riscaldata ad incipiente ebollizione entro una capsula di piombo, vengono aggiunti, a piccole porzioni, 500 grammi di corna, ridotte in trucioli, mantenendo quindi tutto all'ebollizione per la durata di 48 ore. Dopo di che si diluisce il liquido con molta acqua e si neutralizza l'acido libero con idrato di calcio. Si filtra ed il filtrato, cui si è aggiunto un po' di latte di calce si fa bollire per 1-2 ore, allo scopo di decomporre le sostanze solforate e decolorare completamente il liquido. Si filtra di nuovo, si evapora quindi il filtrato mantenendolo ad una temperatura vicina al suo punto di ebollizione e lasciandovi gorgogliare una debole ma ininterrotta corrente di anidride carbonica. La precipitazione della calce per opera dell'acido carbonico rappresenta la parte più difficoltosa ed al tempo stesso più essenziale di questa preparazione, giacchè la calce viene precipitata soltanto a caldo e con grande lentezza; si deve perciò prolungare la corrente del gas carbonico per tutta la durata di tale operazione. Siccome può avvenire, sorpassando un certo limite di temperatura, che il carbonato di calcio, precipitatosi in primo tempo, passi nuovamente in soluzione, per evitare questo inconveniente è bene di tanto in tanto filtrare una piccola porzione del liquido e sottoporre poi il filtrato all'azione dell'ani-

(*) Annalen Chemie u. Pharmacie *82*, 251 (1852).

dride carbonica. Se si adoperano le quantità sù indicate, l'evaporazione può sospendersi quando il liquido si è concentrato a $2+{}^1/_2$-3 litri; lasciandolo poi in riposo per una giornata, si separa da esso cristallizzata la tirosina. Evaporando l'acqua madre si ottiene leucina mescolata con tirosina. Qualche volta può accadere che, malgrado tutte le precauzioni adottate, dal liquido raffreddato non si ottenga alcuna cristallizzazione; occorre in tal caso riscaldare di nuovo il liquido stesso facendovi gorgogliare ancora gas carbonico fino a che più non si separa carbonato di calcio.

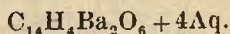
La reazione che ora viene indicata permette di caratterizzare facilmente la tirosina, anche quando se ne abbiano a disposizione soltanto 5-6 milligrammi. Facendo agire l'acido solforico sulla tirosina si genera l'acido tirosinsolforico, i cui sali neutri danno col cloruro ferrico una intensa colorazione violetta. Basta porre perciò alcuni milligrammi di tirosina sopra un vetro da orologio ed umettarli con 1-2 gocce di acido solforico; si lascia così per mezz'ora il vetrino ricoperto, si diluisce poi la miscela con acqua, si satura l'acido riscaldando con un po' di carbonato di calcio e quindi si filtra; aggiungendo al filtrato alcune gocce di una soluzione di cloruro ferrico, che non contenga acido libero, si manifesta subito una colorazione violetta, molto intensa, del tutto simile a quella che lo stesso cloruro ferrico dà con l'acido salicilico.

Sull'acido salicilico (*).

L'acido salicilico presenta, come si sa, la particolarità notevole di formare degli eteri acidi, proprietà che non posseggono gli altri acidi monobasici. Nel corso delle ricerche che ho iniziato su tale argomento, sono giunto a scoprire la causa di tale apparente anomalia, constatando la natura bibasica dell'acido salicilico.

Esso forma, effettivamente, due specie di sali; gli uni contengono un solo equivalente di base; si possono chiamare salicilati acidi; gli altri ne contengono 2; sono i salicilati neutri.

Per preparare il salicilato neutro di barite, si può aggiungere una soluzione concentrata di idrato di barite a una soluzione concentrata e bollente di salicilato acido di barite; il sale neutro si deposita, col raffreddamento, in piccole pagliette bianche, che si possono purificare col mezzo della cristallizzazione nell'acqua bollente. Tale sale possiede una reazione alcalina pronunciata; la sua soluzione acquosa è decomposta dall'acido carbonico. La sua composizione si rappresenta con la formula:

$$C_{14}H_4Ba_2O_6 + 4Aq.$$

A 100° perde 4 equivalenti di acqua e diviene anidro. Il salicilato neutro di calcio si prepara anche facilmente. Quando si aggiunge una soluzione di calcio nell'acqua zuccherata a una soluzione di salicilato acido di calcio, il sale neutro si deposita sotto

(*) Annales de Chimie et de Physique, III serie, Vol. XLIV (1855).

forma di un precipitato granuloso, quasi insolubile nell'acqua, alcalino e che si decompone per azione dell'acido carbonico. Esso contiene $C_{14}H_4Ca_2O_6+2Aq$.

Il sale di piombo neutro è anidro e forma un precipitata bianco cristallino che contiene $C_{14}H_4Pb_2O_6$.

Lo si ottiene facilmente aggiungendo sotto acetato di piombo al salicilato acido di piombo. Quando si decompone quest'ultimo sale a caldo con leggero eccesso di ammoniaca, si forma un sale basico $C_{14}H_4Pb_2O_6+3PbO$.

Si prepara il salicilato acido di rame decomponendo il salicilato acido di barite col solfato di rame. Il liquore filtrato e evaporato lascia aghi azzurro-verdastri che contengono $C_{24}H_5CuO_6+$ $+4Aq$. Questo sale perde l'acqua di cristallizzazione al disotto dei 100°. Quando lo si riscalda con una quantità di acqua insufficiente a disciogllierlo, fonde al disotto dei 100° e si decompone in sale neutro, che si precipita, e in acido salicilico che si scioglie. L'etere esercita la stessa decomposizione e a freddo già il salicilato neutro di rame, così formato, è una polvere leggera giallo-verdastra, quasi insolubile nell'acqua, e contenente $C_{14}H_4Cu_2O_6+2Aq$.

Infine ho ottenuto due salicilati doppi, cioè: il salicilato doppio di rame e potassio $C_{14}K_4CuO_6+4Aq$, che cristallizza in belle lamine verde smeraldo, e il salicilato doppio di rame e barite $C_{14}H_4CuBaO_6+4Aq$, che forma una polvere cristallina.

Sulla costituzione chimica de' salicilati (*).

Un gran numero di fatti bene stabiliti dimostrano che quando un acido si accoppia con sostanze indifferenti o basiche, il prodotto che risulta da tale accoppiamento ha una capacità di saturazione minore di quella dell'acido stesso prima d'accoppiarsi. E sebbene questa legge soffra talune eccezioni, come p. e. nel caso dell'acido formobenzoilico, dell'acido lattico, di alcune amidi, ed in altri ancora, pure esse eccezioni si possono intendere e spiegare per altre considerazioni riferibili a questi casi particolari. Infatti per l'acido formobenzoilico e per l'acido lattico si può dire che l'acido formico, accoppiandosi nel primo caso coll'essenza di mandorle amare e nel secondo coll'aldeide, non produce la solita eliminazione di due equivalenti d'acqua, che ha luogo negli altri accoppiamenti. Quanto poi alle amidi, non è difficile intendere come esse possano unirsi alle basi per formare de' composti analoghi ai sali, quando si considera che l'idrogeno dell'ammoniaca si può permutare co' metalli, equivalente con equivalente, e per conseguenza (per essere il metallo parte integrante del gruppo) che quest'ammoniaca così modificata possa accoppiarsi cogli acidi, come fa l'ammoniaca normale, producendo delle cupramidi, argentamidi ecc., che hanno coi sali di cuprammonio e di argentammonio la stessa relazione che le amidi co' sali d'ammonio ordinari.

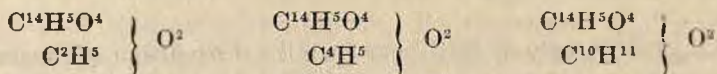
Pertanto nessuna di tali considerazioni vale a spiegare la singolare anomalia che si osserva nell'acido salicilico, il quale seb-

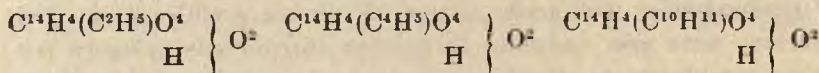
---

(*) Il Nuovo Cimento, Vol. I (1855).

bene monobasico, forma cogli alcoli etilico, metilico, amilico de' prodotti acidi, o in altri termini dopo l'accoppiamento ha lo stesso potere saturante di prima.

Il sig. Gerhardt [1] ha cercato di eliminare la difficoltà, supponendo che nell'atto dell'accoppiamento dell'acido salicilico cogli alcoli, i radicali alcolici (metile, etile, amile) invece dell'idrogeno metallico dell'acido, andassero a sostituire quello del radicale salicile, formando de' radicali complessi, cioè il metilosalicile, l'etilosalicile, l'amilosalicile. Gli eteri salicilici in tal caso non si dovrebbero rappresentare colle formule

$$\left.\begin{matrix} C^{14}H^5O^4 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O^2 \qquad \left.\begin{matrix} C^{14}H^5O^4 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\} O^2 \qquad \left.\begin{matrix} C^{14}H^5O^4 \\ C^{10}H^{11} \end{matrix}\right\} O^2$$

analoghe a quelle degli eteri neutri degli altri acidi monobasici, ma bensì colle formule

$$\left.\begin{matrix} C^{14}H^4(C^2H^5)O^4 \\ H \end{matrix}\right\} O^2 \qquad \left.\begin{matrix} C^{14}H^4(C^4H^5)O^4 \\ H \end{matrix}\right\} O^2 \qquad \left.\begin{matrix} C^{14}H^4(C^{10}H^{11})O^4 \\ H \end{matrix}\right\} O^2$$

Ora una tale spiegazione è più apparente che sostanziale, perchè ha il grave difetto di scambiare la causa colla definizione stessa dell'acidità. Difatti, poichè que' corpi sono propriamente acidi, i quali contengono dell'idrogeno sostituibile da' metalli, chi dice che da questa condizione dipendono le proprietà acide degli eteri salicilici, non dice in fondo in fondo altra cosa, se non che tali composti sono acidi perchè hanno la condizione dell'acidità, o in altri termini che sono acidi perchè sono acidi.

Poco soddisfatto d'una tale spiegazione, e persuaso che la causa dell'anomalia fosse piuttosto da ricercare nella composizione de' salicilati, ho sottoposto questi sali ad un nuovo esame. Nè una tale ricerca ha deluso la mia speranza, perchè difatti ho trovato che l'anomalia ammessa finora da tutti i chimici non sussiste, e che l'acido salicilico riguardato come monobasico in seguito degl'importanti lavori di Cahours e di Gerhardt, deve essere

(1) Annalen der Chemie und Pharmacie LXXXIX. pag. 560

collocato tra gli acidi bibasici meglio definiti. Una tale conclusione, per quanto inaspettata, non è per questo men vera, ed il lettore vedrà dai fatti consegnati in questa memoria che l'acido salicilico forma facilissimamente de' sali con 2 equivalenti di base, permutando 2 eq. d'idrogeno con 2 eq. di metallo. A me stesso reca non piccola meraviglia che fatti così facili a verificarsi siano rimasti per tanto tempo inosservati, e che un Chimico giustamente rinomato, come il sig. Cahours, in seguito di esperienze intese a verificare la bibasicità dell'acido salicilico, già probabile per l'acidità de' suoi eteri, sia riuscito ad una sentenza del tutto opposta, affermando nel modo più esplicito che l'acido salicilico è monobasico (1).

L'acido salicilico del quale mi sono servito per preparare i nuovi sali che saranno descritti in questa memoria, è stato ottenuto facendo bollire l'essenza di winter-green del commercio con una soluzione di potassa caustica, e decomponendo il liquido per mezzo dell'acido idroclorico. I salicilati a due equivalenti di base che ho preparati sono quelli di barite, di calce, di piombo, di rame, di rame e di barite, di rame e di potassa. Ad eccezione dell'ultimo, tutti gli altri sono pochissimi solubili nell'acqua, tutti insolubili nell'alcole e nell'etere. La maggior parte hanno reazioni alcaline assai manifeste, e vengono parzialmente decomposti dall'acido carbonico libero, massime allo stato umido. Adottando le norme seguite dai Chimici per la nomenclatura de' sali di altre famiglie, come per i carbonati, per i borati ecc., senza tenere verun conto dell'azione che vi spiegano le materie coloranti, chiamerò bisalicilati o salicilati acidi i sali che contengono un solo equivalente di base metallica, e che fino ad ora sono stati conosciuti col nome di salicilati, riserbando quest'ultimo nome per indicare i nuovi composti da me scoperti, ne' quali vi sono due equivalenti di base metallica.

Salicilato di barite. — Questo sale si ottiene facilmente precipitando il sale acido con un eccesso di base: a tal fine si prepara il salicilato acido di barite descritto da Cahours, facendo bollire dell'acido salicilico con carbonato di barite, si filtra la soluzione

---

(1) Annales de Chimie et de Physique 3a Ser. XIII. 90.

bollente, e nel liquido filtrato si versa una soluzione concentrata e calda d'idrato di barite: il sal neutro essendo pochissimo solubile, si deposita in forma di squame cristalline bianchissime. Per depurarlo è d'uopo farlo cristallizzare una seconda volta nell'acqua bollente; ma siccome in essa è poco solubile, e la sua soluzione vien decomposta dall'acido carbonico, bisogna riscaldarlo in contatto d'una gran massa d'acqua precedentemente bollita, filtrare rapidamente la soluzione, preservandola per quanto è possibile dal contatto dell'aria, ricevere il liquido filtrato in una boccia che si possa chiudere ermeticamente. Dopo lo spazio di un giorno o due si possono ritrarre i cristalli dall'acqua madre, e prosciugare fra carta sugante sotto una campana, nella quale siano stati introdotti de' pezzi di calce viva.

Il sale così ottenuto cristallizza in aghetti aggruppati intorno ad un centro comune, bianchi ed opachi. La soluzione rende intensamente azzurra la carta rossa di laccamuffa, e vien decomposta dall'acido carbonico, che precipita la metà della base allo stato di carbonato, trasformando il sale neutro in sale acido.

Il salicilato di barite perde col riscaldamento 4 equivalenti d'acqua; difatti 2g,275 del sale cristallizzato in esame riscaldati a 140° in una corrente d'aria spogliata di umidità e di acido carbonico per mezzo della potassa caustica, diminuirono di 0g,261, ossia di 11,47 per 100. Avendo innalzata la temperatura del bagno fino a 160°, il peso della sostanza non subì altra diminuzione.

In una seconda esperienza fatta nelle stesse condizioni della prima:

1,535 di salicilato neutro di barite cristallizzato perderono 0,1735 alla temperatura di 160°, risultato che si allontana ben poco dal precedente, e che sopra 100 parti corrisponde a 11,30 d'acqua di cristallizzazione, mentre per 4 equivalenti il calcolo indicherebbe 11,63.

Il bario fu dedotto dalla quantità di solfato di barite ottenuto come residuo della calcinazione del sale in contatto dell'acido solforico:

I. 0,409 di salicilato di barite trattati nel modo anzidetto, lasciarono 0,309 di solfato della stessa base.

II. 0,574 idem. diedero 0,434 di solfato di barite.

Per determinare l'idrogeno ed il carbonio, l'analisi fu condotta nel modo ordinario, usando l'avvertenza di ultimare la combustione in una corrente di gas ossigeno; ma siccome una porzione dell'acido carbonico è ritenuta dalla barite, ho ammesso che da ciascun equivalente di sale contenente 2 equivalenti di base per 14 di carbonio, si sviluppino durante la combustione i $^6/_7$ del carbonio totale allo stato di acido carbonico, e $^1/_7$ resti nel tubo sotto forma di carbonato di barite. Ora siccome la composizione teoretica calcolata sulla formula $C^{14}H^4Ba^2O^6 + 4Aq$, darebbe 27,13 di carbonio per 100, ho aggiunto alla quantità di carbonio ottenuta coll'analisi $\frac{27,13}{7} = 3,88$, che per le ragioni anzidette dev'essere restato in combinazione colla barite. Ecco del resto i resultati dell'analisi quali sono stati ottenuti:

	III.	IV.	V.
Sostanza adoperata	0,8675	0,7205	0,7655
Acqua ottenuta	0,2055	0,167	0,180
Acido carbonico ottenuto . .	0,735	0,6095	0,656

Le quantità di carbonio calcolate sui dati precedenti sarebbero per 100 parti 23,10; 23,07; ma apportandovi la correzione dianzi accennata, questi numeri diventano rispettivamente 26,98; 26,95; 27,25, che sono vicinissimi a quelli dedotti dal calcolo, come risulta dal seguente prospetto comparativo:

	Calcolo		*Analisi*				
			I.	II.	III.	IV	V.
C^{14} . .	84,0	27,13	»	»	26,98	26,95	27,25
H^8 . .	8,0	2,58	»	»	2,63	2,57	2,61
Ba^2 . .	137,6	44,44	44,50	44,53	»	»	»
O^{10} . .	80,0	25,85	»	»	»	»	»
	309,6	100,00					

Salicilato di calce. — Questo sale si forma colla stessa facilità con cui si produce quello di barite, per modo che se si fa bollire dell'acido salicilico con latte di calce in eccesso, quasi tutto l'acido resta nel deposito insolubile allo stato di sal neutro, e la soluzione spogliata della calce libera per mezzo dell'acido carbonico, non manifesta che assai debolmente la reazione dell'acido salicilico in contatto del sesquicloruro di ferro. Tuttavia sarebbe difficile di preparare con questo metodo un composto scevro di calce libera, e d'altra parte essendo l'idrato di calce assai poco solubile nell'acqua, non si potrebbe impiegare l'acqua di calce per precipitare la soluzione del bisalicilato, come si fa per ottenere il sale di barite. Sono riuscito per altro a superare tale difficoltà, precipitando una soluzione di bisalicilato di calce con una soluzione abbastanza concentrata di calce nello zucchero di canna; ma per ben riuscire questo metodo richiede qualche precauzione indispensabile.

Una soluzione zuccherina concentrata e satura di calce s'intorbida, com'è noto, quando viene riscaldata, precipitando un composto basico, la cui quantità cresce a tal segno alla temperatura dell'ebollizione, che tutto il liquido si rapprende in una massa bianca simile per l'aspetto alla salda d'amido. Ora siccome la preparazione del salicilato di calce si fa a caldo, è chiaro che se la soluzione calcare impiegata contenesse un eccesso di base, si formerebbe il composto insolubile sopradescritto, che si mescolerebbe col salicilato di calce. Per evitare questo inconveniente, è necessario che la soluzione contenga un tale eccesso di zucchero da non produrre il menomo intorbidamento sotto l'azione del calore. A tal fine si fa una soluzione di calce nello zucchero, e si saggia riscaldandone una piccola porzione: se il liquido s'intorbida, si aumenta la dose dello zucchero e si saggia di nuovo, con tinuando allo stesso modo, finchè riscaldato alla temperatura dell'ebollizione, tanto solo, quanto diluito con acqua, non dia il più leggero intorbidamento. Ciò eseguito dall'una parte, si prepara dall'altra una soluzione di bisalicilato di calce, facendo bollire dell'acido salicilico con acqua e carbonato di calce in eccesso, si filtra la soluzione bollente, e per esser più certo che non abbia a precipitarsi simultaneamente lo zuccherato basico di calce, si di-

scioglie nel liquido una certa quantità di zucchero bianchissimo, si riscaldano separatamente le due soluzioni, e quando la loro temperatura è prossima al grado dell'ebollizione, si mescolano insieme, continuando a riscaldare il miscuglio per una mezz'ora circa a bagnomaria. Operando in tal modo, il salicilato di calce si precipita sotto forma di sabbia cristallina molto pesante composta di granellini risplendenti.

Questo sale è molto meno solubile nell'acqua del salicilato di barite: per cui non essendo possibile di depurarlo con reiterate cristallizzazioni, bisogna contentarsi di filtrare il liquido, e di lavare il precipitato con acqua bollente. Sebbene pochissimo solubile, il salicilato di calce ha una forte reazione alcalina e viene decomposto dall'acido carbonico, come quello di barite; per cui bisogna disseccarlo sotto una campana accanto alla calce viva.

Il sale di calce ottenuto, come ho già detto, alla temperatura dell'acqua bollente, racchiude 2 equivalenti d'acqua di cristallizzazione, che non perde che con estrema lentezza, anche quando si fa salire la temperatura del bagno fino a 180°. Di fatti avendo riscaldato 1,4265 di questo sale a temperature gradatamente crescenti fino a 180° in una corrente d'aria secca e priva d'acido carbonico, bisognò continuare l'esperienza per più giorni consecutivi, prima che la perdita verificatasi nel peso si arrestasse ad un limite costante.

La quantità di acqua perduta nell'esperienza preindicata fu di 0,1325, il che corrisponde a 9,29 per 100. Quella dedotta per mezzo del calcolo dalla formula $C^{14}H^{4}Ca^{2}O^{6}+2Aq$ sarebbe 9,28, numero identico col precedente.

Per determinare la base, ho calcinato una quantità pesata del sale in esame con acido solforico concentrato, ed ho arroventato il residuo in contatto dell'aria fino a che non divenne intieramente bianco. Il peso del solfato ottenuto ha servito a calcolare la quantità di calcio contenuta nel sale.

I. 0,445 di salicilato di calce diedero 0,314 di solfato di calce.

II. 0,7975 dello stesso sale proveniente da un'altra preparazione lasciarono 0,5575 di solfato di calce.

Quanto ai risultati ottenuti per mezzo dell'analisi elementare, quelli che sono relativi al carbonio si allontanano, com'era prevedibile, dal numero indicato dal calcolo.

In un'esperienza di questo genere

III. 0,7505 di salicilato di calce produssero 0,2115 d'acqua e 1,0555 di acido carbonico.

Confrontando i numeri dedotti dai dati precedenti con quelli calcolati sulla formula $C^{14}H^{4}Ca^{2}O^{6}+2Aq$, si ha per 100 parti:

	Calcolo		*Esperienze*		
			I.	II.	III.
C^{14} . . .	84	43,30	»	»	38,35
H^{6} . . .	6	3,09	»	»	3,13
Ca^{2} . . .	40	20,62	20,77	20,56	»
O^{8} . . .	64				
	194				

L'esperienza adunque, mentre si accorda col calcolo per l'idrogeno e per il calcio, dà quasi 5 per 100 di meno sul carbonio. Ammettendo che tutta la calce resti allo stato di carbonato, converrebbe aggiungere al carbonio ottenuto $^{1}/_{7}$ della quantità totale di quello contenuto nel sale, cioè:

$$\frac{43,30}{7} = 6,19$$

il che darebbe un totale di 44,54, ed in tal caso la quantità di carbonio trovata coll'esperienza supererebbe di 1,24 per 100 quella indicata dal calcio. Un tal risultato si spiega senza difficoltà quando si considera che alla temperatura in cui si fa la combustione delle materie organiche il carbonato di calce non si decompone che incompiutamente, sviluppando una porzione del suo acido carbonico, e lasciando per residuo un miscuglio di carbonato di calce e calce caustica. Per conseguenza nelle analisi delle materie organiche che contengono calce, mentre dall'una parte

si perde una notabile porzione di carbonio, non è dall'altra applicabile la correzione adottata pe' sali di barite.

Nel processo d'analisi organica che s'impiega da parecchi anni nel mio laboratorio, la sostanza organica viene introdotta in una navetta metallica, che si fa scorrere nel tubo da combustione, ove per tutta la durata dell'esperienza rimane discosta dall'ossido di rame. Questa disposizione mi permette di estrarre tale navetta dal tubo, quando è finita l'analisi, e di esaminare il residuo inorganico in essa contenuto. Ho profittato di questa circostanza favorevole per determinare esperimentalmente la quantità di acido carbonico contenuta nel residuo calcare con un metodo semplicissimo, che credo opportuno di descrivere, perchè capace di essere applicato a tutti i casi analoghi. Per ben intendere il principio sul quale un tal metodo è fondato, suppongasi che s'introduca in un crogiuolo di platino precedentemente pesato e munito del suo coperchio tutta la porzione del residuo che si può comodamente distaccare dalla navetta, e si pesi rapidamente; che poscia si trasformi in solfato di calce, calcinandolo con un eccesso di acido solforico concentrato, e si determini il peso del solfato ottenuto: è chiaro che si avranno con ciò tutti i dati necessari per calcolare la quantità di acido carbonico della calce. Difatti è nota la quantità r di residuo calcare che si è convertito in solfato. Dal peso di quest'ultimo si può facilmente calcolare la quantità c di calce contenuta in esso residuo. Conoscendo d'altra parte la quantità C di calce totale contenuta nel salicilato di calce sottoposto all'analisi, perchè determinata coll'esperienze I e II già riferite, si potrà con una semplice proporzione da questi tre dati dedurre il quarto, cioè la quantità totale di residuo calcare che il sale ha lasciato dopo la sua combustione, e che sarà naturalmente $= C + x$, rappresentando con x la quantità di acido carbonico ricercata. Avremo adunque $c : r :: C : C + x$, d'onde si cava

$$x = \frac{r\,C}{c} - C$$

Applicando questa correzione, i risultati dell'analisi non si discostano da quelli del calcolo più di quello che si osserva ne' casi

ordinari, ove tutto l'acido carbonico prodotto dalla combustione si rende nell'apparecchio condensatore destinato ad assorbirlo, come di fatti si potrà dedurre dalla seguente esperienza:

IV. 0,387 di salicilato di calce diedero colla combustione 0,1105 acqua e 0,544 acido carbonico assorbito dalla potassa.

Dall'altra parte:

0,177 del residuo calcare dell'esperienza precedente calcinati con acido solforico, lasciarono 0,267 di solfato di calce.

Ora, 0,267 di solfato di calce rappresentano 0,110 di calce = c; d'altronde la quantità di calce = C contenuta in 0,387 di salicilato di calce è = 0,112. Per conseguenza applicando al caso attuale la formula precedentemente stabilita, si trova che la quantità di acido carbonico da aggiungere a quella ottenuta coll'analisi è di 0,068, per cui si avrà per l'acido carbonico totale 0,068 + 0,544 = 0,612. Fatta tale rettificazione, 100 parti di salicilato di calce contengono, secondo l'esperienza precitata:

Carbonio	43,12
Idrogeno	3,17

numeri che differiscono appena da quelli dedotti dal calcolo.

Salicilati di piombo. — Cahours ha descritto nel suo lavoro sull'acido salicilico un bisalicilato di piombo cristallizzato in aghi setosi molto risplendenti, il quale si prepara facendo bollire l'acido salicilico con acqua e carbonato di piombo, e filtrando la soluzione ancora bollente. Siccome per ottenere gli altri sali a base di piombo che descriverò tra poco, ho dovuto impiegare il salicilato acido di Cahours, ho avuto più volte l'occasione di preparare quest'ultimo composto, il che mi ha fornito l'opportunità di fare la seguente osservazione. Quando si fa bollire un miscuglio di acido salicilico, acqua e carbonato di piombo, se quest'ultima sostanza è in eccesso, il liquido che si ottiene non è, per così dire, che dell'acqua pura, ed appena vi si può scoprire una traccia piccolissima di piombo disciolto, impiegando i reagenti più sensibili, come per esempio l'idrogeno solforato; e saggiandolo col percloruro di ferro, si ottiene in modo assai dubbio la reazione dell'acido salicilico. Il risultato dell'esperienza è lo stesso, sia che s'impieghi l'idrocar-

bonato di piombo o cerussa del commercio, sia che si adoperi un carbonato di piombo neutro ottenuto per doppia decomposizione, precipitando una soluzione di acetato di piombo con una di carbonato di soda. Volendo preparare il bisalicilato di piombo, bisogna adunque astenersi dall'impiegare un grande eccesso di carbonato, e se mai si fosse ecceduto nella proporzione di quest'ultimo, bisognerebbe aggiungere al liquido una nuova quantità di acido salicilico, finchè il deposito insolubile non fosse quasi totalmente disciolto. Filtrando allora bollente, il bisalicilato cristallizza, mentre il liquido si raffredda.

Il carbonato di piombo adunque toglie l'acido salicilico ad una soluzione acquosa di tale sostanza, per formare un composto insolubile o quasi insolubile nell'acqua, e che per conseguenza differisce dal salicilato descritto da Cahours. Il deposito insolubile si trova convertito in una polvere bianca cristallina e pesante, la quale presenta tutti i caratteri del salicilato neutro che descriverò tra poco. Questa osservazione condurrebbe adunque ad ammettere che il bisalicilato di piombo possa decomporre il carbonato della stessa base, scacciandone l'acido carbonico, e convertirsi in salicilato neutro. Ora nulla di analogo si verifica coi bisalicilati di calce e di barite, i quali per quanto lungamente si facciano bollire in contatto de' rispettivi carbonati, non solo non si convertono in salicilati neutri, ma al contrario si osserva che l'acido carbonico decompone i salicilati neutri di calce e di barite precipitandone porzione della base e trasformandoli ne' sali acidi rispettivi. Il bisalicilato di piombo possiede peraltro una proprietà che dà ragione di quest'apparente anomalìa : allorquando si tratta questo sale con acqua bollente, riman sempre indisciolta una polvere bianca cristallina e molto pesante, che trattata ripetutamente con una quantità di acqua calda non si discioglie, e costituisce un salicilato neutro della formula $C^{14}H^{4}Pb^{2}O^{6}$. Quest'esperienza dimostra che il bisalicilato di piombo fatto bollire con acqua, si scinde in salicilato neutro ed in acido salicilico libero. Se ora si suppone di fare intervenire nella reazione anche il carbonato di piombo, è chiaro che l'acido salicilico proveniente dalla decomposizione del bisalicilato, agirà sul carbonato per formare del nuovo bisalicilato, che per l'azione del liquido bollente si convertirà di

nuovo in salicilato neutro insolubile ed in acido salicilico, e così di seguito, finchè tutto l'acido salicilico non sia convertito in salicilato di piombo che si precipita.

Debbo pertanto avvertire che sebbene si possa trasformare il bisalicilato di piombo in salicilato neutro, facendolo semplicemente bollire in contatto dell'acqua, nondimeno il prodotto che si ottiene in tale esperienza è così poco abbondante relativamente alla quantità di bisalicilato impiegato, che un tal metodo non sarebbe certamente da consigliarsi per la preparazione di questo sale. Si può peraltro ottenere lo stesso prodotto assai facilmente ed in grande abbondanza, versando a goccia a goccia una soluzione di acetato di piombo tribasico in una soluzione bollente di bisalicilato di piombo: il sal neutro in tal caso si precipita in forma di polvere cristallina, bianca e molto pesante, che si lava con acqua calda, e si pone a prosciugare fra carta sugante in un'atmosfera disseccata per mezzo della calce viva.

Questo sale è quasi del tutto insolubile nell'acqua, possiede reazione alcalina, e vien decomposto dall'acido carbonico libero. Riscaldato fino a 160° non perde traccia d'acqua. La sua composizione è rappresentata dalla formula $C^{14}H^4Pb^2O^6$, colla quale concordano i dati dell'esperienze seguenti, eseguite sopra i prodotti di due diverse preparazioni:

I. 0,5815 di salicilato di piombo bruciati in una cassulina di porcellana all'aria libera, produssero 0,366 di residuo, che trattato con acido acetico, lasciò 0,1705 di piombo allo stato metallico.

II. 0,579 dello stesso sale trattati nel modo antedetto, diedero 0,360 di residuo, che conteneva 0,2215 di piombo metallico.

III. 0,479 idem in una terza esperienza simile alle due precedenti, lasciarono un residuo di 0,297, da cui si cavò 0,1815 di piombo metallico.

IV. 0,5265 idem. sottoposti all'analisi elementare, diedero 0,0595 acqua, e 0,4725 acido carbonico.

V. 0,7115 idem. 0,085 acqua, e 0,634 acido carbonico.

VI. 0,764 idem. 0,0885 acqua, e 0,682 acido carbonico.

Questi risultati tradotti in centesimi, conducono alla composizione seguente:

		Calcolo		Esperienze					
				I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C^{14}	. .	84,00	24,48	»	»	»	24,47	24,30	24,34
H^{4}	. .	4,00	1,17	»	»	»	1,25	1,32	1,28
Pb^{2}	. .	207,12	60,36	60,53	60,46	60,27	»	»	»
O^{6}	. .	48,00							
		343,12							

Oltre al bisalicilato ed al salicilato neutro, avvi un altro composto di piombo ed acido salicilico, cioè un salicilato pentabasico. Questo sale si prepara facilmente versando poche gocce d'ammoniaca pura in una soluzione bollente di bisalicilato di piombo, e facendo bollire il miscuglio, finchè il precipitato che sulle prime si forma siasi convertito in una polvere cristallina.

Il precipitato ottenuto, dopo d'essere stato lavato con acqua calda precedentemente bollita, e poi prosciugato sotto una campana accanto alla calce viva, si presenta sotto l'aspetto d'una polvere bianca, leggiera e cristallina, formata di laminette microscopiche d'apparenza micacea. Questo sale, sebbene insolubile nell'acqua, possiede una reazione alcalina abbastanza sensibile, e riscaldato fino a 160°, non perde acqua di cristallizzazione. La sua composizione è rappresentata dalla formula $C^{14}H^{4}Pb^{2}O^{6}+3PbO$.

I. 0,4495 del sale precedente bruciati all'aria, lasciarono 0,3515 di residuo, da cui l'acido acetico separò 0,2175 di piombo metallico.

II. 0,5065 idem. produssero 0,0365 acqua e 0,2255 acido carbonico.

III. 1,1895 idem. diedero 0,075 acqua e 0,533 acido carbonico, ossia per 100 parti.

		Calcolo		Esperienze		
				I.	II.	III.
C^{14}	. .	84,0	12,39	»	12,14	12,22
H^{4}	. .	4,0	0,59	»	0,80	0,70
Pb^{5}	. .	517,8	76,39	76,06	»	»
O^{9}	. .	72,0	»	»	»	»
		677,8				

Salicilati di rame. — Esistono almeno due composti di ossido di rame ed acido salicilico, cioè un bisalicilato ed un salicilato neutro. Il primo che non era stato ancora preparato da nessun Chimico, possiede proprietà alquanto singolari, e decomponendosi in diverse condizioni, si trasforma in salicilato neutro. Ho creduto adunque conveniente di esaminare i caratteri e la composizione di questo sale, sebbene esso non entri nel pieno del mio lavoro.

Bisalicilato. — Questo composto si può facilmente ottenere per doppia decomposizione, mescolando insieme delle soluzioni di solfato di rame e di bisalicilato di barite, e separando per mezzo del filtro il solfato di barite che si precipita. Se i liquidi impiegati erano caldi e convenientemente concentrati, la soluzione raffreddandosi lascia depositare il bisalicilato di rame in tale abbondanza, che tutto si rapprende in una massa cristallina formata di lunghi aghi setosi di color ceruleo traente al verde. Per depurare il prodotto, basta farlo cristallizzare una seconda volta, dopo di averlo separato dall'acqua madre e prosciugato fra carta sugante; ma siccome questo sale è decomposto dall'acqua bollente, come in seguito verrà dimostrato, bisogna nel ridisciorlo evitare accuratamente di riscaldare il liquido ad una temperatura maggiore di 60° circa.

Il bisalicilato di rame cristallizza, come ho già accennato, in lunghi aghi setosi di color ceruleo appena verdastro, che si disciolgono facilmente nell'acqua; ma la soluzione che ne risulta è di un bel color verde traente al giallo, simile a quello del cloruro di rame. E' solubilissimo nell'alcole e nell'etere; ma quest'ultimo vi esercita un'azione decomponente delle più singolari, che merita di esser particolarmente descritta. Appena l'etere viene in contatto del sale, il color ceruleo di quest'ultimo si cambia in verde giallastro, e si forma nel tempo stesso una soluzione intensamente colorata in verde. Aggiungendo maggior quantità di etere ed agitando il miscuglio in una boccia smerigliata, si ottiene una soluzione eterea di color verde, ed una polvere insolubile, che lavata ripetutamente con nuovo etere, per ispogliarla da ogni traccia di materia solubile, costituisce il salicilato neutro, del quale tra poco darò la descrizione.

Il bisalicilato di rame perde tutta l'acqua di cristallizzazione che contiene ad una temperatura inferiore a 100°, ma è impossibile di evitare che assieme coll'acqua non si sviluppino de' vapori di acido salicilico, che si sublimano nella parte meno calda del tubo in cui si fa l'esperienza. Il sale diventato anidro è di color olivastro scuro, e riscaldato oltre 100°, si fonde e si decompone nel tempo stesso, sviluppando abbondanti vapori di acido salicilico. Allo stato di soluzione il salicilato di rame può venir riscaldato fino alla temperatura dell'ebollizione, senza che si decomponga; ma se si riscalda il sale solido in contatto di una quantità d'acqua minore di quella che sarebbe necessaria per discioglierlo, o se si evapora la sua soluzione acquosa fino al punto in cui una porzione del sale cominci a depositarsi in seno del liquido caldo, si osserva una decomposizione notevolissima, che si annunzia coi seguenti fenomeni. Il sale in ambi i casi cambia intieramente d'aspetto, perde ogni apparenza cristallina, e si converte in una sostanza resinoide fusa di color verde scuro, la quale raffreddandosi si solidifica intieramente. Trattando questa materia resinoide con nuova quantità di acqua calda, essa si disgrega, senza fondersi e senza disciogliersi, ed in fine si trasforma in una polvere amorfa di color verde tendente al giallo, la quale non è altra cosa che il salicilato bibasico. I liquidi impiegati nel trattamento sopra descritto depositano raffreddandosi un miscuglio di cristalli cerulei di salicilato acido e di cristalli bianchi di acido salicilico; ma se si diluisce convenientemente la soluzione, sicchè tutto il sale di rame possa rimaner disciolto, in tal caso cristallizza il solo acido salicilico. Da ciò si deduce che il bisalicilato di rame per l'azione del solo calore, dell'etere freddo, o dell'acqua calda si può scindere in salicilato bibasico ed in acido salicilico, come fanno i bisolfati alcalini nelle stesse condizioni.

Il salicilato acido di rame ha dato all'analisi de' numeri che conducono ai rapporti $C^{14}H^{5}CuO^{6} + 4Aq$, come di fatti si può dedurre dai dati seguenti:

I. 0,565 sale cristallizzato, 0,2303 acqua e 0,8571 acido carbonico.

II. 0,417 sostanza impiegata, 0,170 acqua e 0,629 acido carbonico.

III. 1,272 sostanza calcinata in un crogiuolo di porcellana, lasciò 0,248 di ossido di rame per residuo.

Dai quali si trae per 100 parti :

	Calcolo		Esperienze		
			I.	II.	III.
C^{14} . .	84,00	41,03	41,37	41,13	»
H^{9} . .	9,00	4,40	4,52	4,52	»
Cu . .	31,73	15,50	»	»	15,57
O^{10} . .	80,00	39,07	»	»	»
	204,73	100,00			

Quanto all'acqua di cristallizzazione, il calcolo per 4 equivalenti indicherebbe 17,58 per 100; quella trovata per mezzo della esperienza, sebbene si sviluppi accompagnata da vapori di acido salicilico, non si allontana gran fatto da un tal risultato.

0,9765 bisalicilato di rame cristallizzato perderono 0,172 del loro peso a 100°, il che corrisponde a 17,82 parti d'acqua per 100.

Il sale neutro si può ottenere decomponendo il sale acido, tanto per mezzo dell'etere, quanto per mezzo dell'acqua bollente, siccome di sopra si è detto. Bisogna per altro avvertire che col primo metodo non se ne ottengono che piccole quantità, e che fa d'uopo impiegare una gran massa di etere. Inoltre il prodotto non è mai puro, ed oltre all'etere che vi aderisce ostinatamente, e che non si può togliere, senza che nel tempo stesso si sviluppi una parte dell'acqua di cristallizzazione del sale, esso lascia come residuo della sua combustione all'aria una quantità di ossido di rame, che supera di 1 o 2 per 100 quella che indicherebbe la formula. Invece il prodotto preparato decomponendo il sale acido coll'acqua bollente ha una composizione costante, che è rappresentata dalla formula $C^{14}H^{4}Cu^{2}O^{6}+2Aq$.

Il salicilato di rame è una polvere leggera, amorfa, di color verde giallastro, che aderisce tenacemente agli oggetti con cui si tocca; è insolubile nell'alcole e nell'etere, un poco solubile nell'acqua bollente, alla quale comunica un color verde. Riscaldato

perde prima la sua acqua di cristallizzazione e prende una tinta bruna, poi verso 180° si decompone.

Dalle analisi fatte su questo sale si cavano i numeri seguenti:

I. 0,3505 parti di salicilato di rame disseccato semplicemente all'aria alla temperatura dell'ambiente, produssero 0,0925 acqua, e 0,4938 acido carbonico.

II. 0,501 idem. 0,1275 acqua e 0,706 acido carbonico.

III. 0,3435 idem. diedero come prodotto della loro combustione all'aria 0,122 di ossido di rame.

Secondo questi dati, il sale in esame contiene per 100 parti:

	Calcolo		*Esperienze*		
			I.	II.	III.
C^{14} . .	84,00	38,63	38,42	38,43	»
H^{6} . .	6,00	2,76	2,93	2,82	»
Cu^{2} . .	63,46	29,18	»	»	28,36
O^{8} . .	64,00				
	217,46				

Salicilato di rame e di potassa. — Questo doppio sale è il solo salicilato neutro fra quelli da me studiati che sia solubile nell'acqua. Per prepararlo si potrebbero probabilmente impiegare diversi metodi, ma quello del quale mi sono esclusivamente servito, e che si raccomanda tanto per la facilità dell'esecuzione quanto per la certezza del risultato, è il seguente. Si discioglie prima di tutto del tartarato di rame in una soluzione di potassa caustica abbastanza concentrata ed in eccesso, indi nel liquido alcalino si discioglie dell'acido salicilico cristallizzato, aggiungendolo a piccole porzioni per volta, ed agitando continuamente la mescolanza. Continuando in tal modo, a misura che la potassa vien saturata dall'acido, il liquido alcalino che sulle prime era di color azzurro puro, diviene a poco a poco verdastro: nel tempo stesso si comincia a depositare una polvere cristallina di color verde chiaro, e finalmente tutto il miscuglio si rapprende in una poltiglia di cristalli dello stesso colore, che si mettono a disseccare sopra un mattone di porcellana porosa. Non avendo del tartarato di rame digià preparato, si può anche impiegare in sua vece una soluzione

di solfato di rame, alla quale si mescola dell'acido tartarico e della potassa caustica in eccesso; ma l'operazione riesce assai meglio nel primo modo. Per depurare il prodotto, bisogna farlo cristallizzare una seconda ed anche una terza volta, disciogliendolo nella minor quantità possibile d'acqua calda, ma non bollente. perchè in quest'ultimo caso esso sarebbe decomposto.

Il doppio salicilato di rame e di potassa cristallizza lentamente dalla sua soluzione acquosa in piccole tavole rombiche e trasparenti di un bel colore verde di smeraldo. E' solubilissimo nell'acqua, ma insolubile nell'alcole e nell'etere. La sua soluzione, che è di color verde intenso, non viene precipitata dalla potassa caustica, anche quando quest'ultima è in grande eccesso, ma in tal caso il liquido prende un colore azzurro carico simile a quello d'una soluzione di tartarato di rame nella potassa. Se si fa bollire una soluzione acquosa di questo sale esso si decompone, e si precipita dell'ossido di rame nero; finalmente il liquido si decolora quasi compiutamente, ed evaporato lascia cristallizzare del bisalicilato di potassa.

Il salicilato di rame e di potassa perde tutta l'acqua di cristallizzazione che contiene, quando si riscalda ad una temperatura anche inferiore a 100 gradi. Difatti avendo riscaldato 1,3375 di questo sale a 100° in una corrente d'aria secca, esso diminuì di 0,1985; e questa perdita che corrisponde a 14,84 per 100, non aumentò alla temperatura di 160°. Per 4 equivauenti il calcolo darebbe 14,82 per 100.

Per determinare le basi, decomposi con idrogeno solforato una quantità pesata del sale anzidetto, raccolsi su di un filtro il solfuro di rame precipitato, e lo lavai lungamente con acqua satura d'idrogeno solforato. I liquidi riuniti furono evaporati fino a secchezza, il residuo venne calcinato con acido solforico ad un'alta temperatura, e trasformato in solfato neutro di potassa: il peso di quest'ultimo sale servì a calcolare la quantità di potassio. Dall'altra parte feci bollire con acqua regia il solfuro di rame raccolto, separai lo zolfo divenuto libero, e decomposi la soluzione convenientemente diluita e calda con un leggero eccesso di potassa caustica. L'ossido di rame così ottenuto, raccolto sopra un filtro, lavato, calcinato e pesato, servì a calcolare la quantità di rame contenuta nel sale.

In un'esperienza di questo genere eseguita col metodo precedentemente descritto:

1,7515 di salicilato di rame e di potassa cristallizzato produssero 0,6295 di solfato neutro di potassa, e 0,2895 di ossido di rame, che corrispondono a 16,14 di potassio, e 13,20 di rame. Calcolando le quantità di potassio e di rame che il sale dovrebbe contenere, secondo la formula $C^{14}H^4KCuO^6 + 4Aq$, si ha 16,12 per il primo e 13,06 per il secondo; numeri quasi identici con quelli ottenuti per mezzo dell'analisi.

Salicilato di rame e di barite. — Questo sale si prepara facilmente versando del cloruro di bario in una soluzione di salicilato di rame e di potassa: dopo pochi momenti di contatto si forma nel liquido un precipitato verde e d'apparenza cristallina, il cui colore, sebbene meno intenso, somiglia a quello del verde di Scheele. Questo sale è quasi insolubile nell'acqua. Riscaldato comincia a decomporsi a 35°, e prima di 100° perde tutta la sua acqua di cristallizzazione. L'analisi conduce alla formula $C^{14}H^4BaCuO^6 + 4Aq$.

1,724 del composto in esame essendo stati riscaldati a 100° in una corrente d'aria disseccata sulla potassa, subirono una diminuzione di peso di 0,223, che non aumentò menomamente a 160°. Donde si deduce che 100 parti del sale anzidetto contengono 12,94 d'acqua di cristallizzazione, quantità che non si allontana gran fatto dal numero 13,21, che sarebbe indicato dalla formula.

Per dosare le basi, calcinai in contatto dell'aria 1,4895 del sale in esame precedentemente disseccato a 100°, e quando tutte le parti combustibili furono bruciate, disciolsi il residuo nell'acido idroclorico puro e diluito. Dalla soluzione ottenuta avendo precipitato in primo luogo la barite per mezzo dell'acido solforico, e poscia il rame colla potassa caustica, ottenni 0,726 di solfato di barite, e 0,2545 di ossido di rame.

D'altra parte avendo sottoposto all'analisi elementare 0,3705 dello stesso sale precedentemente spogliato di tutta l'acqua di cristallizzazione, raccolsi 0,0635 d'acqua, 0,4475 di acido carbonico corrispondenti a 1,90 d'idrogeno, e 32,94 di carbonio per 100.

Bisogna per altro non dimenticare che l'acido carbonico ottenuto nell'esperienza precedente non rappresenta che i $^{13}/_{13}$ del carbonio totale, e che l'altro $^{1}/_{13}$ è ritenuto dalla barite che resta nel tubo in cui ha avuto luogo la combustione; per conseguenza il car-

bonio indicato dalla formula essendo = 35.51 per 100, $^{1}/_{14}$ di tale quantità, cioè 2.54, deve essere aggiunto al carbonio ottenuto coll'analisi, il che dà un totale di 35,48 per 100.

Riunendo adunque tali dati, e raffrontando i numeri delle diverse esperienze con quelli calcolati sulla formula del sale anidro $C^{14}H^{4}BaCuO^{6}$, si ha il seguente prospetto:

		Calcolo		*Analisi*
C^{14}	. . . . .	84,00	35,51	35,48
H^{4}	. . . . .	4,00	1,69	1,90
Ba	. . . . .	68,80	29,09	28,71
Cu	. . . . .	31,73	13,41	13,64
O^{6}	. . . . .	48,00	20,30	20,27
		236,53	100,00	100,00

Da tutto quello che ho esposto circa le proprietà, la composizione, ed il modo di prodursi de' salicilati resta ampiamente dimostrato:

1° - Che l'acido salicilico è bibasico, e non già monobasico, come sinora era stato creduto.

2° - Che i derivati alcolici del detto acido non sono paragonabili agli eteri degli acidi monobasici, ma sono invece da riguardarsi come gli acidi vinici di un acido polibasico, e che per conseguenza i nomi che ed essi convengono sono quelli di acido metilo, etilo, amilo-salicilico.

3° - Finalmente che il rapporto esistente tra la capacità di saturazione dell'acido salicilico e quella de' suoi derivati non costituisce un'eccezione, ma rientra nella legge generale ammessa per gli altri accoppiamenti.

Fra non molto sarò forse in grado di pubblicare i risultati di altre esperienze, che ho già intraprese coll'intendimento di decidere se il corpo isomero coll'acido salicilico ultimamente scoperto da Gerland, cioè l'acido ossibenzoico (1), è anch'esso bibasico, e differisce dall'acido salicilico per la sua capacità di saturazione.

(1) Ann. der Chem. und Pharm. XCI, p. 185.

Nota sul metodo per iscoprire tracce di sangue di Z. Zollikofer (*).

Il metodo che l'A. propone, sebbene fondato sopra un principio giusto, non mi sembra abbastanza esatto nell'applicazione, e ciò per due principali motivi; l'uno è che il ferro, essendo un corpo comunissimo, e molto diffuso in natura, è sempre da temersi che l'oggetto macchiato possa contenere delle tracce di questo metallo capaci d'indurre in errore. Per conseguenza bisognerebbe, nel fare questa esperienza, non omettere mai la precauzione di ripetere in condizioni assolutamente indentiche un saggio comparativo sopra una parte non macchiata dell'oggetto che si esamina.

L'altro difetto del metodo proposto dall'Autore nasce dallo avere egli scelto per iscoprire il ferro uno dei reagenti più sensibili che si conoscano, sensibilità che diviene un vero inconveniente quando si applica alla ricerca di un corpo così comune come il ferro.

(*) Il Nuovo Cimento, Vol. I (1855).

Esame chimico della Branchite (*).

Fin dal 1843 avevo intrapreso alcune esperienze coll'intendimento di determinare le reazioni chimiche e la composizione della *branchite*, impiegando a tal fine alcuni saggi di questa curiosa sostanza, che debbo alla gentilezza del Prof. Paolo Savi. Siccome per altro la quantità di branchite della quale il precitato Prof. Savi poteva disporre non mi ha permesso di fare i saggi preliminari che sarebbero stati necessari per ben precisare le condizioni in cui dovevano esser fatte l'esperienze consecutive, alcune di tali esperienze andarono fallite. Questo incidente dispiacevole avendomi cagionato la perdita della maggior parte della sostanza che ancora mi rimaneva, mi tolse ogni possibilità di proseguire tali ricerche. Sperando di potermi procurare un nuovo saggio di branchite, ho differito sempre di pubblicare le poche esperienze già fatte; ma siccome tale sostanza dal tempo in cui fu scoperta la prima volta non si è più mostrata, e per conseguenza non mi resta alcuna fondata speranza di riaverne, mi sono determinato a pubblicare un breve cenno sulle proprietà e sulla composizione della branchite, il quale potrà riuscire di qualche utilità a chi per caso s'imbattesse nella stessa sostanza, se non altro per farne riconoscere l'identità. E per rendere questa notizia meno imperfetta, aggiungerò la descrizione di alcune proprietà dello stesso corpo prima di me osservate dal Professor Branchi, il quale avea avuto l'opportunità d'istituire un

---

(*) Il Nuovo Cimento, Vol. I, p. 346-349 (1855).

tale esame sopra quantità di sostanza maggiori di quelle che io ho potuto procurarmi.

Secondo il Chimico precitato, la branchite è una sostanza bianca e trasparente come la canfora, insolubile nell'acqua, non odorosa, nè sapida, d'un peso specifico un poco maggiore di quello dell'acqua distillata. Si elettrizza per soffregamento; si discioglie anche a freddo nell'alcole concentrato, ma molto più facilmente se il liquido è bollente, e cristallizza mentre la soluzione si raffredda, in cristallini laminari bellissimi e trasparenti. Riscaldata, si fonde fra 60° e 65° R., e ad un grado più intenso di calore bolle e distilla senza alterarsi. La branchite fusa coll'azione del calore, raffreddandosi si solidifica in una sostanza biancastra ed opaca. Lasciata per alcuni giorni all'aria libera, diminuisce sensibilmente di peso, essendo alquanto volatile anche alla temperatura dell'ambiente. L'olio d'uliva, l'essenza di trementina e quella di limone la disciolgono, massime coll'aiuto del calore. L'acido solforico concentrato, l'acido nitrico, le soluzioni alcaline a freddo non vi hanno nessuna azione, e se si riscalda il miscuglio, la branchite si fonde in una specie di olio che soprannuota ai detti liquidi, e poscia raffreddandosi si solidifica, senza aver subìto alterazione visibile.

Non avendo materia sufficiente per intraprendere nuove ricerche, mi sono limitato a ripetere alcune delle osservazioni precedenti, che ho trovato esatte. Ho trovato inoltre che la densità della branchite allo stato solido è $=1{,}0442$ alla temperatura di $+18°{,}4$ C.

Per farne l'analisi elementare con probabilità di successo, depurai la sostanza che mi rimaneva, facendola cristallizzare due volte nell'alcole bollente. Il prodotto era perfettamente bianco e presentava l'aspetto dell'acido benzoico sublimato; prima di farne l'analisi, lo riscaldai ad una temperatura superiore a quella della sua fusione, e lo tenni per qualche tempo in tale stato nel vuoto della macchina pneumatica, affin di eliminare qualche traccia di alcole che avesse potuto ancora rimanervi; finalmente venne distillato. Sottoposto all'analisi dopo un tale trattamento, ha dato in due esperienze.

Carbonio	85,95	86,12
Idrogeno	12,79	12,73
Perdita	1,26	1,15

Non ostante l'accordo apparente de' resultati, tali analisi sono evidentemente inesatte: 1° perchè se la perdita dovesse attribuirsi all'ossigeno, la quantità di questo elemento sarebbe molto minore di quella che suole occorrere ne' casi ordinari; talchè bisognerebbe rappresentare la branchite con formole così elevate che si accorderebbero male colle proprietà che essa possiede di volatilizzarsi senza decomposizione; 2° perchè tanto nella prima quanto nella seconda analisi vidi una traccia di materia sfuggita all'azione comburente dell'ossido di rame andarsi a condensare nella parte anteriore del tubo.

Intanto avvertito da quest'ultimo indizio che la branchite è un corpo di difficilissima combustione, feci una terza analisi; e per non incorrere nello stesso inconveniente che si era presentato nelle due prime, impiegai questa volta un tubo molto più lungo, che procurai di mantenere fortemente arroventato per tutta la durata dell'esperienza, e condussi quest'ultima con tale lentezza, che la sola combustione non durò meno di due ore.

0gr,186 di branchite produssero 0,164 acqua, e 0,434 di acido carbonico, ossia in 100 parti:

Carbonio	87,02
Idrogeno	13,40

Questa analisi dimostra chiaramente che la branchite non contiene ossigeno.

Colla speranza di stabilirne la formula, impiegai la piccola quantità di sostanza che ancora mi rimaneva per determinare in qual modo i suoi elementi si trovavano condensati allo stato di vapore; ma non conoscendo dall'una parte a qual temperatura bolle la branchite, e dall'altra non avendo veduto nessun getto di vapore scaturire dal beccuccio capillare del pallone in cui facevo l'esperienza, perchè il vapore prodotto non bastava ad

empirne l'interna capacità, riscaldai soverchiamente il bagno di lega metallica, e quando ne ritrassi il pallone, mi avvidi che tutta la sostanza era decomposta, e per conseguenza anche questo tentativo fallì.

Ridotto a dover fare delle congetture sulla formula probabile della branchite, senza avere altro dato che quello di un'analisi elementare, farò solamente notare che il rapporto espresso dalla formula C^9H^8 è quello che meglio si accorda coi dati dell'analisi; difatti nella supposizione che gli elementi della branchite fossero in tale rapporto, si avrebbe il seguente confronto:

		Calcolo	*Analisi*
C^9	54	87,10	87,02
H^8	8	12,90	13,40
	62	100,00	100,42

Ora C^9H^8 non può riguardarsi come la vera formula, mentre è noto che non vi sono sostanze le quali contengano un numero dispari di equivalenti di carbonio. Moltiplicando il rapporto precedente per 2, si avrebbe la formula $C^{18}H^{16}$ che è quella del canfolene di Delalande, idrocarburo che è liquido all'ordinaria temperatura e bolle a 135°. Siccome la branchite è solida, e la temperatura della sua ebollizione, sebbene non determinata esattamente, è senza dubbio molto superiore a quella del canfolene, queste due circostanze condurrebbero a far riguardare la branchite come un polimero del canfolene contenente un maggior numero di equivalenti elementari; ed in tale supposizione la sua formula probabile sarebbe $C^{36}H^{32}$, che non appartiene a nessun corpo finora conosciuto.

Sulla preparazione dell'acido solforico anidro (*).

Il metodo generalmente adottato per preparare l'acido solforico anidro consiste, com'è noto, nel riscaldare in un apparato distillatorio di vetro l'acido solforico di Nordhausen ad una dolce temperatura. Quest'ultimo prodotto, che è una soluzione di acido solforico anidro nell'acido monoidrato, lascia facilmente sviluppare il primo, che va a condensarsi nel collo della storta e nel recipiente annessovi, mentre l'acido monoidrato che richiede per bollire una temperatura molto più alta, rimane nella storta come residuo dell'operazione.

Un tal metodo è senza dubbio di facilissima esecuzione; ma la scarsezza del prodotto che con esso si ottiene compensa raramente l'operatore del fastidio di queste lunghe distillazioni, perchè l'acido solforico di Nordhausen non sempre si trova in commercio al grado di concentrazione conveniente, ed in alcuni paesi riesce impossibile il procurarsene. Ad evitare tali difficoltà, ed avendo avuto bisogno due anni or sono d'impiegare grandi quantità di acido solforico anidro per alcune esperienze di chimica organica, profittai per preparare tale sostanza della nota proprietà che possiede la spugna di platino di determinare la combinazione dell'ossigeno coll'acido solforoso: il risultato fu talmente sodisfacente, che quasi superò l'aspettativa; e da quel tempo in poi tutte le volte che ho avuto bisogno di acido solforico anidro, l'ho preparato con questo metodo.

(*) Il Nuovo Cimento, Vol. II, p. 293-295 (1855).

Nel primo tentativo che feci, invece di ossigeno, impiegai aria atmosferica; ma in tal caso l'operazione è lunga, e si perde molto acido solforoso, inconvenienti che il risparmio dell'ossigeno non basta a compensare. Se invece si fanno arrivare in un recipiente comune due correnti gassose, l'una di ossigeno, l'altra di acido solforoso, e si fa passare il miscuglio in un tubo di vetro pieno di platino spongioso moderatamente riscaldato, si vede all'altra estremità del tubo scaturire come nube densissima una gran quantità di acido solforico anidro, che si può facilmente condensare in tubi o in altri recipienti di vetro.

Intanto siccome alla buona riuscita dell'operazione contribuisce non poco la regolarità dello sviluppo gassoso, nel metodo da me impiegato sodisfo a tale condizione nel modo seguente. L'ossigeno viene da un gassometro, il quale per mezzo di un robinetto di cui è munito permette di regolare la corrente di gas ossigeno e di proporzionarla su quella dell'acido solforoso. Quest'ultimo si sviluppa versando acido solforico diluito in una soluzione concentratissima di solfito di soda, che nel commercio si trova a basso prezzo ed in grande abbondanza. La soluzione del solfito è contenuta in una boccia di vetro ordinario e l'acido solforico vi arriva per mezzo d'un tubo dritto di vetro, la cui estremità inferiore pesca nella soluzione del solfito. Per evitare che l'acido ed il solfito mescolandosi rapidamente diano origine ad uno sviluppo tumultuoso di gas, l'estremità inferiore del tubo di vetro è ripiegata ad uncino. Nel tempo stesso prima di versar l'acido si versa dell'acqua, la quale forma uno strato al di sopra della soluzione di solfito; poi si aggiunge l'acido solforico il quale viene in contatto dell'acqua, si diluisce e resta per moltissimo tempo al di sopra della soluzione del solfito, senza mescolarvisi. La reazione non si stabilisce che nella superficie di contatto de' suoi strati liquidi e procede regolarissimamente, senza bisogno che l'operatore stia ad invigilarla, bastando aggiungere di tanto in tanto un poco di acido solforico.

L'ossigeno e l'acido solforoso così ottenuti si rendono separatamente in una boccia di Woolf a tre gole contenente acido solforico concentrato, nel quale si spogliano della maggior parte dell'umidità. Indi il miscuglio passa in un largo tubo di vetro

pieno di piccolissimi frammenti di pietra pomice imbevuti di acido solforico concentrato, ove finisce di disseccarsi, e finalmente si rende in un altro tubo orizzontalmente sopra un fornello da analisi e scaldato dalle parti laterali per mezzo di carboni accesi. Per evitare l'impiego d'un gran massa di spugna di platino, ho trovato che si può sostiuire a quest'ultima con egual vantaggio e con maggiore economia la pomice platinata, la quale si ottiene assai facilmente inzuppando della pomice ordinaria in una soluzione di bicloruro di platino, e poscia calcinandola in un crogiuolo: la stessa operazione ripetuta per un altro paio di volte, dà in ultimo un prodotto che può benissimo adoperarsi invece della spugna di platino, e come quest'ultima serve indefinitamente.

Dell'azione del calore sull'ossalato d'anilina (*).

Essendomi occorso di dover preparare una certa quantità di formanilide che divisavo di sottoporre a nuove ricerche, mi servii del metodo descritto da Gerhardt (*Annales de Chimie et de Physique* 3.me Série, t. xv p. 93); ma avendo impiegato dell'ossalato d'anilina purissimo, osservai con sorpresa che riscaldato in un bagno ad olio a temperature gradatamente crescenti, esso non entrò in fusione, come Gerhardt afferma, a pochi gradi sopra 100°, e nemmeno a 160° ed a 180°; ciò non ostante si sviluppò del vapor d'acqua, e la materia restò perfettamente bianca senza fondersi, quantunque la temperatura fosse stata spinta fino a 240°. Il residuo era una polvere bianca e cristallina, che offriva tutti i caratteri dell'ossanilide.

Dubitando che la differenza dei risultati potesse dipendere da qualche traccia d'impurità contenuta nei sali impiegati da Gerhardt, feci altre esperienze comparative impiegando a tale scopo il sale meno puro che proveniva dall'evaporazione delle acque madri alcooliche in cui aveva cristallizzato il sale della prima esperienza. L'ossalato d'anilina così ottenuto, sebbene perfettamente bianco, essendo stato riscaldato nel modo anzidetto, si fuse a 160°, ed offrì i fenomeni descritti da Gerhardt, trasformandosi in ultimo in un miscuglio di ossanilide e formanilide facilmente separabile per mezzo dell'alcole.

Finalmente avendo impiegato un terzo prodotto molto im-

(*) Il Nuovo Cimento, Vol. II, p. 305-306 (1855).

puro e di color brunastro esso si fuse fra 120° e 130° e si trasformò in un miscuglio di ossanilide e formanilide, molto più ricco di quest'ultima sostanza.

Ciò che precede dimostra chiaramente che quando si sottopone l'ossalato d'anilina all'azione del calore, la fusibilità e la quantità di formanilide che si forma sono in ragione della impurità del sale, e che quando la sostanza è perfettamente pura non si fonde e si trasforma tutta intera in ossanilide senza traccia di formanilide.

Sulla trasformazione di alcuni acidi nelle aldeidi corrispondenti (*).

Circa venti anni fa Mitscherlich fece l'importante scoperta che l'acido benzoico riscaldato in contatto della calce in eccesso, si scinde nettamente in acido carbonico che resta unito alla calce, ed in benzene che distilla. D'altra parte l'acido carbonico ed il benzene racchiudono esattamente gli elementi dell'acido benzoico. Mitscherlich cercò inoltre di render probabile che in tale esperienza l'acido carbonico ed il benzene non hanno origine da una azione distruttiva operata dal calore, ma preesistono nell'acido benzoico, sicchè la calce non fa altro che separarli; difatti tale decomposizione ha luogo con grande regolarità, i prodotti sono scevri di sostanze accessorie, e se ne ottengono delle quantità così grandi, che differiscono pochissimo da quelle indicate dalla teoria.

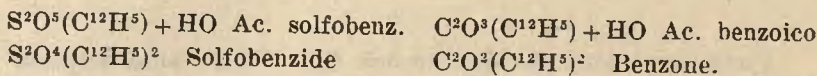
Per dimostrare l'esattezza di tale ipotesi conveniva per altro poter combinare l'acido carbonico col benzene, ed ottenere l'acido benzoico per via sintetica; ma al tempo in cui Mitscherlich pubblicò il suo lavoro, una tale esperienza non era menomamente tentabile, ed anche oggigiorno offrirebbe pochissima probabilità di riuscita. Dall'una parte la grande stabilità che il benzene ha di comune cogli altri carburi d'idrogeno, dall'altra la debole affinità dell'acido carbonico sono condizioni sfavorevolissime perchè questi

---

(*) Il Nuovo Cimento, Vol. III, p. 126-132 (1856).

due corpi possano reagire chimicamente l'uno sull'altro. Mitscherlich non potendo addurre una pruova diretta in favore della sua teoria, cercò nondimeno di avvalorarla coll'analogia, dimostrando che il benzene può combinarsi, o piuttosto, come si direbbe nel linguaggio attuale, accoppiarsi con altri acidi, come p. e. coll'acido nitrico e coll'acido solforico. Col primo difatti ottenne la nitrobenzide, col secondo l'acido solfobenzenico, e la solfobenzide.

Paragonando la composizione dell'acido solfobenzenico con quella dell'acido benzoico, e la composizione della solfobenzide con quella del benzone, si scorge una relazione importante, la quale emerge distintamente dal confronto delle formule rispettive di tali composti:

$S^2O^5(C^{12}H^5)+HO$	Ac. solfobenz.	$C^2O^3(C^{12}H^5)+HO$	Ac. benzoico
$S^2O^4(C^{12}H^5)^2$	Solfobenzide	$C^2O^2(C^{12}H^5)^2$	Benzone.

Questa relazione si può enunciare dicendo, che allorquando si fa agire l'acido solforico sul benzene $=C^{12}H^6$, una o due molecole di quest'ultimo, reagendo sopra una molecola di acido solforico $= S^2O^6$, perdono ciascuna un equivalente d'idrogeno, il quale combinato all'ossigeno dell'acido forma acqua, mentre il residuo $C^{12}H^5$ (fenile di Gerhardt) va a prendere il posto dell'ossigeno eliminato. Se ora si ammette che una reazione del tutto analoga alla precedente possa stabilirsi tra il benzene e l'acido carbonico C^2O^4, o, in altri termini, che quest'ultimo possa far le veci dell'acido solforico rispetto al benzene, i prodotti corrispondenti all'acido solfobenzenico ed alla solfobenzide sarebbero precisamente l'acido benzoico ed il benzone. Questo ravvicinamento presta un valido appoggio alla teoria di Mitscherlich, e tutta la parte ipotetica del ragionamento si riduce ad ammettere che l'acido carbonico possa formare delle combinazioni analoghe a quelle dell'acido solforico. D'altra parte non deve sorprendere che non siasi ancora riuscito ad ottenere le prime, quando si rifletta che gli accoppiamenti artificiali si producono ordinariamente cogli acidi dotati di affinità molto energiche, e che quando invece trattasi di accoppiare acidi debolissimi, quale p. e. l'acido carbonico, il chimico non arrivi ad imitare le operazioni della natura.

Se si ammette la teorica di Mitscherlich per l'acido benzoico ed il benzone, sarà facile rannodare allo stesso principio quella degli altri composti benzoici, come l'idruro di benzoile ed i suoi derivati per sostituzione, la benzamide ecc. Avremo difatti:

$C^2O^2(C^{12}H^5)(H)$ — Idruro di benzoile
$C^2O^2(C^{12}H^5)(NH^2)$ — Benzamide.

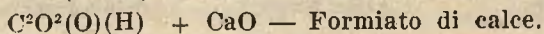
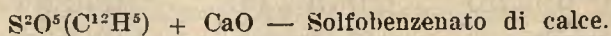
L'essenza sarebbe nel senso di questa teorica un composto, nel quale due molecole di ossigeno appartenenti all'acido carbonico sono state sostituite, una da $C^{12}H^5$ residuo di $C^{12}H^6$, l'altra da H residuo di H^2. Nella benzamide il posto delle due molecole di ossigeno sarebbe occupato dai residui $C^{12}H^5$ e NH^2.

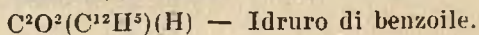
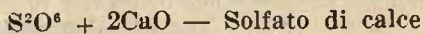
Ora si conoscono moltissime altre serie in cui si notano fra i diversi termini gli stessi rapporti di composizione che fra i termini della serie benzoica, e che per conseguenza si possono formulare secondo lo stesso principio. Così prendendo per punto di partenza i diversi idrocarburi omologhi dell'acetene C^2H^4, il cui primo termine sarebbe H^2, ed ammettendo che ciascuno di essi faccia nella serie a cui appartiene lo stesso ufficio che fa il benzene nella serie benzoica, la costituzione atomica de' corpi inscritti in ciascuna serie sarà rappresentata dalle seguenti formule razionali:

$C^{12}H^6$	H^2	C^2H^4
Benzene	Idrogeno	Acetene
$C^2O^3(C^{12}H^5)+HO$	$C^2O^3(H)+HO$	$C^2O^3(C^2H^3)+HO$
Acido benzoico	Acido formico	Acido acetico
$C^2O^2(C^{12}H^5)(C^{12}H^5)$	$C^2O^2(H)(H)$	$C^2O^2(C^2H^3)(C^2H^3)$
Benzone		Acetone
$C^2O^2(C^{12}H^5)(H)$	$C^2O^2(H)(H)$	$C^2O^2(C^2H^3)(H)$
Idruro di benzoile		Aldeide
$C^2O^2(C^{12}H^5)(NH^2)$	$C^2O^2(H)(NH^2)$	$C^2O^2(C^2H^3)(NH^2)$ ecc.
Benzamide		Acetamide

Se ora si considera che oltre agli esempi citati se ne potrebbero addurre infiniti altri a cui è applicabile lo stesso principio, come la serie cuminica, cinnamica, salicilica, anisica, e tutte quelle degli acidi numerosissimi che si riferiscono alla formula generale $C^nH^nO^4$, l'importanza della teorica di Mitscherlich crescerà naturalmente in ragione del numero de' casi a cui è applicabile, perchè laddove si riuscisse a formare artificialmente un solo di tali composti, ed a dimostrare la sua vera costituzione atomica, si potrebbe ritenere come dimostrata quella di tutti gli altri.

Circa un anno e mezzo fa, colla speranza di raggiungere uno scopo di così alta importanza, feci alcuni tentativi per ottenere sinteticamente l'essenza di mandorle amare. Questa sostanza, secondo le idee precedentemente ammesse, si può riguardare tanto come l'accoppiamento dell'acido carbonico col benzene e coll'idrogeno nel tempo stesso, quanto come l'accoppiamento dell'acido formico col benzene, nella stessa guisa che si potrebbe considerare il sale di Seignette, o come una combinazione di acido tartarico colla soda e colla potassa, o come una combinazione di cremor di tartaro colla soda soltanto. D'altra parte siccome i sali degli acidi vinici distillati cogli acetati, coi formiati, coi benzoati ecc. si convertono negli eteri degli acidi rispettivi, mi parve probabile che distillando in un modo analogo un miscuglio di solfobenzenato e di formiato di calce, dovesse formarsi dall'una parte un solfato, dall'altra dell'idruro di benzoile. Per maggior chiarezza rappresenterò i due sali colle formule:

$S^2O^5(C^{12}H^5) + CaO$ — Solfobenzenato di calce.
$C^2O^2(O)(H) + CaO$ — Formiato di calce.

E' chiaro che se il termine O della seconda formula va a prendere il posto del termine $C^{12}H^5$ della prima, e viceversa, si dovrà rigenerare dall'una parte acido solforico, che troverà ne' due sali la quantità di base necessaria per saturarsi, e che dall'altra si formerà idruro di benzoile:

$S^2O^6 + 2CaO$ — Solfato di calce
$C^2O^2(C^{12}H^5)(H)$ — Idruro di benzoile.

Questa esperienza non diede risultati soddisfacenti, perchè i due sali adoperati non permettono di realizzare in pratica le condizioni richieste dalla teoria. Difatti il solfobenzenato è talmente stabile, che alla temperatura in cui comincia a decomporsi tutto il formiato trovasi distrutto.

Fallito questo tentativo, cercai almeno, se era possibile, di stabilire una doppia decomposizione tra l'acido benzoico e l'acido formico, distillando un miscuglio di benzoato e di formiato di calce. Nel fare una tale esperienza bisogna aver cura di ben mescolare i due sali prima di esporli all'azione del calore, e di distillare a fuoco vivo delle piccole quantità di miscuglio alla volta. Come prodotto della distillazione si ottiene un olio bruno che possiede un odore distinto di mandorle amare. Agitando vivamente tale prodotto con una soluzione concentrata di bisolfito di soda, si forma una poltiglia cristallina imbrattata da una sostanza oleosa di color rosso bruno, dalla quale spogliata per mezzo dell'alcole, costituisce il composto cristallizzato di bisolfito ed essenza scoperto da Bertagnini. Decomponendo questi cristalli con una soluzione concentrata e calda di carbonato di soda, si ottiene allo stato libero dell'essenza di mandorle amare, che presenta tutti i caratteri dell'essenza naturale.

Avendo inoltre distillato un miscuglio di formiato e di cinnamato di calce colle stesse precauzioni che ho indicate nel descrivere la esperienza precedente, ho avuto per prodotto un liquido, dal quale col solito mezzo dei bisolfiti ho potuto estrarre dell'idruro di cinnamile allo stato puro.

Finalmente l'anisato di calce trattato in un modo analogo, mi ha dato l'idruro d'anisile. Un fatto strano a prima vista è che il salicilato acido di calce $C^{14}H^{5}CaO^{6}$ nelle stesse condizioni dà per prodotto un liquido oleoso, nel quale non si può scoprire il più debole indizio che accenni all'esistenza dell'idruro di salicile. Questo risultato negativo non deve peraltro sorprendere per poco che si rifletta, che l'idruro di salicile essendo un acido, reagisce sul carbonato di calce prodotto nella stessa reazione, e che per conseguenza il sale che ne risulta soggiace ad una reazione secondaria, e rimane del tutto decomposto per l'azione ulteriore del riscaldamento.

L'esperienze precedentemente descritte dimostrano adunque chiaramente che gli acidi benzoico, cinnamico, anisico distillati allo stato di sali di calce in contatto del formiato della stessa base, si convertono nelle corrispondenti aldeidi.

Senza pretendere che la costituzione molecolare de' composti benzoici, cinnamici ed anisici precedentemente ammessa sia indubitatamente dimostrata dai fatti consegnati in questo lavoro, credo ciò non ostante che se ne possa trarre un nuovo argomento in favore di essa.

La metamorfosi degli acidi nelle rispettive aldeidi è anche interessante per altri riguardi: dall'una parte essa ci somministra un metodo facile e sicuro per preparare un gran numero di nuovi prodotti non ancora ottenuti, e dall'altra dà la possibilità in molti casi di rimontare dall'acido fino all'alcole corrispondente, scopo al quale i chimici avevano sempre mirato, ma che finora non avevano raggiunto. Difatti, siccome alcune di queste aldeidi trattate con una soluzione alcoolica di potassa, si convertono in alcoli, fatto che condusse Cannizzaro alla scoperta dell'alcole benzoico, è chiaro che distillando il sale di calce di un dato acido col formiato della stessa base, si otterrà l'aldeide, e che quest'ultimo alla sua volta trattato colla potassa potrà convertirsi in alcole.

I risultati di cui ho fatto menzione, sebbene non prima d'ora pubblicati, erano stati ottenuti da più di 18 mesi addietro. Prima di pubblicarli mi proponevo di svolgerne le conseguenze, che era facile prevedere, e di estendere le ricerche agli acidi della formula generale $C^nH^nO^4$, e segnatamente all'acido acetico, che con un trattamento analogo speravo di poter convertire nell'aldeide acetica ordinaria. Sulle prime ragioni di salute, in seguito l'esser passato dall'Università di Pisa in quella di Torino, mi hanno impedito di proseguire il mio lavoro. Intanto nel fascicolo di marzo degli *Annalen der Chemie und Pharmacie* recentemente pervenutomi, trovo un lavoro di Limpricht inserito a pag. 368, nel quale questo chimico annunzia di aver ottenuto le aldeidi acetica, metacetica, valerica, enantilica e caprilica, distillando i rispettivi acetati, metacetati, valerati, enantilati di calce col formiato della stessa base, cioè esattamente col metodo da me

impiegato. Io non intendo produrre alcun reclamo di anteriorità in ciò che riguarda l'applicazione del mio metodo ai casi speciali esaminati dal chimico alemanno: a lui appartiene senza dubbio il merito di aver trasformato gli acidi acetico, metacetico, valerico, enantilico e caprilico nelle aldeidi corrispondenti; ma vi ha in ciò qualche cosa che credo di maggiore importanza, e sulla quale ho diritti incontestabili, cioè la scoperta di un metodo generale per trasformare gli acidi nelle loro aldeidi, e l'essere per il primo riuscito ad operare la conversione dell'acido benzoico in idruro di benzoile, l'acido cinnamico in idruro di cinnamile, l'acido anisico in idruro d'anisile.

In conferma di quanto asserisco, posso addurre che i risultati del mio lavoro erano già noti ai più distinti chimici di Europa molto prima che il sig. Limpricht facesse conoscere i suoi. Nel mese di maggio 1855 comunicai per lettera tali risultati a Malaguti. Nell'agosto dello stesso anno 1855 scrissi una lunga lettera a Liebig sullo stesso argomento. Oltre a ciò trovandomi a Parigi nel mese di Settembre del passato anno, ragionai a lungo delle mie esperienze con Dumas, con Malaguti, con Gerhardt, con Cahours, con Lebranc, con Deville, con De Luca, con Berthelot, e con altri ancora. La precisione delle date, e l'autorità de' nomi che invoco in appoggio di quanto asserisco dovrebbero bastare per persuadere a chicchessia, e spero allo stesso Limpricht, che molto tempo prima che egli intraprendesse il suo lavoro, io dal mio canto avevo impiegato lo stesso metodo, ed avevo ottenuto analoghi risultati.

Considerazioni intorno alla memoria di Buckton ed Hofmann sull'azione dell'acido solforico sui nitrili e sulle amidi (*).

Il composto interessante ottenuto da Buckton ed Hofmann mi porge l'occasione di sviluppare una teorica, che si collega strettamente con quella di cui ho fatto menzione in questo stesso giornale a proposito della conversione degli acidi in aldeidi (1). Nella memoria anzidetta gli acidi omologhi della formula $C^nH^nO^4$ sono considerati come derivanti dall'accoppiamento d'una molecola di acido carbonico C^2O^4 con una molecola degl'idrocarburi parimente omologhi $H^2C^2H^4$,C^4H^6,C^6H^8 ecc., e che per brevità chiamerò *aceteni*. Se ammettiamo invece che 2 molecole di essi idrocarburi vadano ad accoppiarsi con una sola di acido carbonico, avremo gli *acetoni*. Gli aceteni adunque farebbero rispetto all'acido carbonico lo stesso ufficio che fanno l'ammoniaca, l'anilina, ecc. rispetto agli acidi bibasici. Questi ultimi accoppiandosi con una molecola d'ammoniaca, danno origine agli *acidi amidici*, che corrispondono agli acidi $C^nH^nO^4$; mentre se invece si accoppiano con due molecole d'ammoniaca, producono le *diamidi*, che corrispondono agli acetoni degli acidi anzidetti:

$C^2O^3(NH^2)+HO$ Ac. carbamico — $C^2O^3(C^2H^3)+HO$ Ac. acetico

$C^2O^2(NH^2)(NH^2)$ Carbamide — $C^2O^2(C^2H^3)(C^2H^3)$ Acetone.

(*) Il Nuovo Cimento, Vol. III (1856).

(1) Nuovo Cimento, Vol. III, pag. 126.

Oltre a queste combinazioni, troviamo che l'ammoniaca ne può formare delle altre, in cui più molecole di un acido aggruppandosi intorno ad una sola molecola d'ammoniaca, che serve di nucleo, dànno origine alle amidi secondarie e terziarie di Gerhardt e Chiozza. Questi chimici nell'importante lavoro recentemente publicato sulle amidi [1] hanno difatti dimostrato che accoppiando l'ammoniaca con 1, 2, 3 equivalenti di acido benzoico o, ciò che torna lo stesso, sostituendo 1, 2, 3 molecole d'idrogeno dell'ammoniaca con altrettante di benzoile, si hanno successivamente la benzamide, la dibenzamide e la tribenzamide.

Se l'analogia degli aceteni coll'ammoniaca si mantiene anche per quest'ultima forma di combinazioni, dovremo avere una serie di acidi omologhi corrispondenti alle amidi secondarie degli acidi bibasici, e che nasceranno dall'accoppiamento di una molecola di acetene con due di acido carbonico. Ora noi conosciamo quasi tutti i termini di questa serie rappresentata dalla formula generale $C^nH^{n-2}O^8$, la quale comincia coll'acido ossalico $C^4H^2O^8$, e finisce coll'acido sebacico $C^{20}H^{18}O^8$. La costituzione molecolare di tali acidi sarebbe data dalle formule razionali seguenti:

Aceteni	*Acidi derivati*	
H^2	$(C^2O^3)(C^2O^3) + 2HO$	Acido ossalico
C^2H^4	$C^2H^2(C^2O^3)(C^2O^3) + 2HO$	(incognito)
C^4H^6	$C^4H^4(C^2O^3)(C^2O^3) + 2HO$	Acido succinico
C^6H^8	$C^6H^6(C^2O^3)(C^2O^3) + 2HO$	Acido pirotartarico
C^8H^{10}	$C^8H^8(C^2O^3)(C^2O^3) + 2HO$	Acido adipico
$C^{10}H^{12}$	$C^{10}H^{10}(C^2O^3)(C^2O^3) + 2HO$	Acido pimelico
$C^{12}H^{14}$	$C^{12}H^{12}(C^2O^3)(C^2O^3) + 2HO$	Acido suberico
$C^{14}H^{16}$	$C^{14}H^{14}(C^2O^3)(C^2O^3) + 2HO$	(incognito)
$C^{16}H^{18}$	$C^{16}H^{16}(C^2O^3)(C^2O^3) + 2HO$	Acido sebacico.

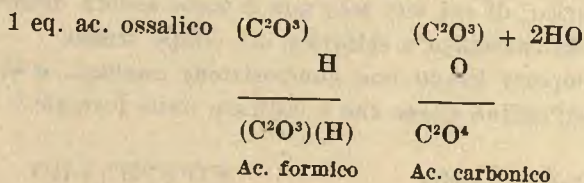
Tutti gli acidi di questa serie sono bibasici, il che concorda colla teoria, dappoichè ciascun equivalente di acido carbonico essendo bibasico, accoppiato coll'idrocarburo diviene monobasico,

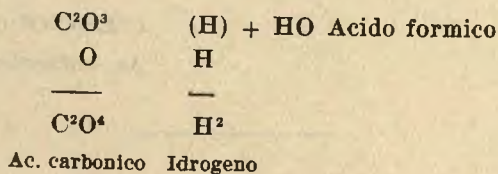
---

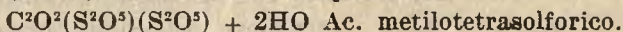
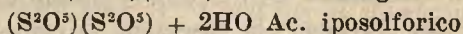
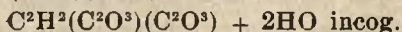
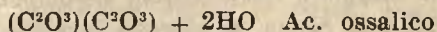
(1) Nuovo Cimento, Vol. III, pag. 36.

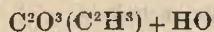
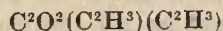
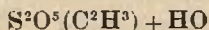
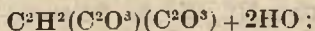
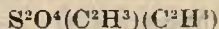
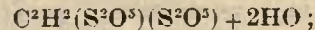
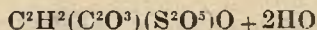
e si vede chiaramente come due molecole monobasiche debbano produrre un gruppo bibasico.

Questa maniera di vedere intorno alla costituzione molecolare degli acidi $C^nH^{n-2}O^8$ concorda pienamente colla natura delle metamorfosi che l'acido ossalico subisce per l'azione degli alcali caustici. Difatti riscaldato in contatto della potassa fondente, sulle prime esso si scinde in acido formico ed in acido carbonico, poi ad una temperatura maggiore quest'ultimo decomponendosi per una reazione conforme alla prima, si sdoppia in acido carbonico ed in idrogeno. Se cerchiamo d'interpretare queste due fasi successive dell'esperienza, troviamo che esse sono la conseguenza naturale e necessaria della costituzione molecolare precedentemente ammessa. Difatti nel primo periodo lo sdoppiamento sarà parziale, perchè, conformemente a quello che vediamo accadere in tanti altri casi analoghi, le due molecole d'acido carbonico non essendo ritenute con egual forza, l'una si separa dal gruppo prima dell'altra. Nel tempo stesso l'acqua decomponendosi somministra dall'una parte ossigeno al residuo C^2O^3, che si converte in acido carbonico, e dall'altra idrogeno, che va ad occupare nel gruppo il posto del residuo eliminato:

1 eq. ac. ossalico	(C^2O^3) H	$(C^2O^3) + 2HO$ O
	$(C^2O^3)(H)$ Ac. formico	C^2O^4 Ac. carbonico

Se si continua a riscaldare, si separa dall'acido formico il secondo residuo C^2O^3 per un'azione analoga alla prima, l'idrogeno dell'acqua decomposta sostituendosi al gruppo eliminato, va a reintegrare il gruppo primitivo H^2. Ciò ha luogo nel modo seguente:

C^2O^3 O	$(H) + HO$ Acido formico H
C^2O^4 Ac. carbonico	H^2 Idrogeno

Ora se l'acido solforico può, come l'acido carbonico, accoppiarsi cogli aceteni, si dovranno avere due serie parallele alle due prime, l'una delle quali corrisponderà agli acidi $C^nH^nO^4$, l'altra agli acidi $C^nH^{n-2}O^8$. L'acido iposolforico conosciuto da lungo tempo dai chimici costituirebbe il primo termine di questa serie, l'acido di Buckton e Hofmann il secondo, come più chiaramente si deduce dal confronto delle formule rispettive:

$(C^2O^3)(C^2O^3) + 2HO$ Ac. ossalico
$C^2H^2(C^2O^3)(C^2O^3) + 2HO$ incog.
$(S^2O^5)(S^2O^5) + 2HO$ Ac. iposolforico
$C^2O^2(S^2O^5)(S^2O^5) + 2HO$ Ac. metilotetrasolforico.

Quanto all' acido solfoacetico di Melsens, esso rappresenta un termine intermedio, in cui le due molecole d'idrogeno dell'acetene non sono in tutto sostituite dall'acido carbonico, come nell'acido $C^2H^2(C^2O^3)(C^2O^3) + 2HO$, nè in tutto dall'acido solforico, come nell'acido metilo-tetrasolforico, ma in parte dall'acido carbonico ed in parte dall'acido solforico. Per conseguenza l'acetene C^2H^4 forma tre composti coll'acido carbonico, altrettanti coll'acido solforico, di cui uno solo non è stato ancora ottenuto, ed uno coll'acido carbonico e solforico nel tempo stesso.

Tali composti hanno una composizione analoga, e si corrispondono nell'ordine stesso che è indicato dalle formule:

$C^2O^3(C^2H^3) + HO$ Ac. acetico	$S^2O^5(C^2H^3) + HO$ Ac. metionico
$C^2O^2(C^2H^3)(C^2H^3)$ Acetone	$S^2O^4(C^2H^3)(C^2H^3)$ (Non ancora ottenuto)
$C^2H^2(C^2O^3)(C^2O^3) + 2HO$;	$C^2H^2(S^2O^5)(S^2O^5) + 2HO$; Ac. metilo-tetrasolforico
	$C^2H^2(C^2O^3)(S^2O^5)O + 2HO$ Ac. solfacetico

COMUNICAZIONI PRESENTATE A L'ACADÉMIE DES SCIENCES (1838-1852)

Dai Comptes Rendus de l'Académie des Sciences.

1°) *Sur la composition de la salicine et sur quelques unes de ses réactions* - (vol. VI, 1838, 12 mars; page 338) - (Commissaires: MM. Dumas, Pelouze).

L'auteur a fait, outre l'analyse de la salicine, celle de sa combinaison avec l'oxide de plomb. Il a étudié l'action du chlore et du brome sur ce corps, et analysé les produits qui en résultent.

Il a de même étudié et analysé une matière résineuse et une matière sucrée qui se développent par l'action des acides faibles sur la salicine.

Voici les formules qu'il a trouvées pour ces différents corps:

$C^{42}H^{24}O^{9}$	salicine anhydre,
$C^{42}H^{24}O^{9} + 2H^{2}O$	salicine hydratée,
$C^{42}H^{24}O^{9} + 3PbO$	salicinate de plomb,
$C^{42}H^{24}Ch^{4}O^{11}$	produit de l'action du chlore,
$C^{42}H^{24}Br^{3}O^{9}$	produit de l'action du brome.

Quant aux deux produits résultant de l'action des acides produits, l'auteur, qui n'en donne pas encore la formule atomique, leur a trouvé la composition suivante:

Matière résinoïde.		*Matière sucrée.*	
Carbone	72,95	Carbone	49,17
Hydrogène	5,75	Hydrogène	4,85
Oxigène	21,30	Oxigène	45,98
	100,00		100,00

2°) *Sur de nouveaux produits extraits de la salicine,* (vol. VI, 30 avril, 1838, pages 620-624).

M. Dumas présente à l'Académie des produits récemment obtenus dans son laboratoire et sous ses yeux, par M. Piria, jeune chimiste napolitain. Ces produits donneront lieu plus tard à la lecture d'un mémoire développé.

« Je regrette vivement, dit M. Dumas, que les usages de l'Académie ne permettent pas à M. Piria de présenter lui même les observations que je vais avoir l'honneur de lui soumettre en son nom. Mais l'importance des faits qu'il a observés justifiera le désir qu'il éprouve de leur donner une prompte publicité.

« M. Piria, qui s'est occupé de l'étude de la salicine avec le plus grand soin, ayant soumis cette substance à l'action de l'acide sulfurique et du chrômate de potasse, en a obtenu, outre l'acide formique qui se produit en pareil cas, un produit nouveau, huileux, tout-à-fait comparable à une huile essentielle, et trop abondant d'ailleurs pour qu'on puisse le regarder comme une matière accidentelle.

« Cette huile, soumise à l'analyse, présente exactement la même composition que l'acide benzoïque hydraté. Elle offre la même densité que ce corps à l'état de vapeur.

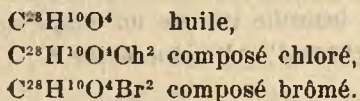
« Jusque-là ce n'est qu'un cas d'isomérie comme on en observe tant en chimie organique.

« Cette isomérie se poursuit plus loin, car si l'on forme une combinaison de l'huile nouvelle avec de l'oxide de cuivre, on trouve qu'elle se représente dans ce cas par la même formule que l'acide benzoïque anhydre qui se rencontre dans les sels.

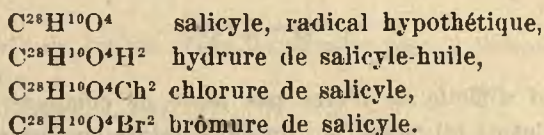
« Mais vient-on à soumettre l'huile en question à l'action du chlore, on obtient une production d'acide chlorhydrique et en même temps formation d'un produit cristallisé en belles lamelles incolores.

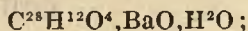
« Le brôme se comporte de la même manière. Dans les deux cas, il y a perte de deux atomes d'hydrogène et remplacement par deux atomes de chlore ou de brôme.

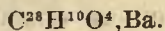
« On a donc ainsi

$C^{28}H^{10}O^{4}$ huile,
$C^{28}H^{10}O^{4}Ch^{2}$ composé chloré,
$C^{28}H^{10}O^{4}Br^{2}$ composé brômé.

« Ces résultats rappellent si clairement ceux que MM. Liebig et Vôhler ont obtenus en agissant sur l'huile d'amandes amères, que l'on se trouve conduit à les représenter d'une manière analogue.

« Dès-lors l'huile nouvelle devient

$C^{28}H^{10}O^{4}$ salicyle, radical hypothétique,
$C^{28}H^{10}O^{4}H^{2}$ hydrure de salicyle-huile,
$C^{28}H^{10}O^{4}Ch^{2}$ chlorure de salicyle,
$C^{28}H^{10}O^{4}Br^{2}$ brômure de salicyle.

« Ce qui confirme pleinement ce point de vue, c'est que l'hydrure de salicyle se combine avec la baryte, et forme d'abord un composé qui se représente par

$$C^{28}H^{12}O^{4},BaO,H^{2}O\,;$$

desséché dans un courant d'air sec à 160°, ce corps perd non seulement l'atome d'eau qu'il renferme, mais aussi un atome d'eau de plus, laissant ainsi un véritable salicylure de barium

$$C^{28}H^{10}O^{4},Ba.$$

« L'hydrure de salicyle se combine de même avec la potasse; il produit ainsi un sel qui cristallise en belles et grandes lames

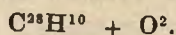
d'un jaune d'or. L'analyse de ce produit s'accorde avec celle du précédent.

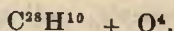
« Il s'unit également à l'ammoniaque, etc.

« Si l'on traite à froid le chlorure de salicyle par la potasse, les deux corps se combinent et forment un véritable sel soluble, dont les acides précipitent le chlorure intact.

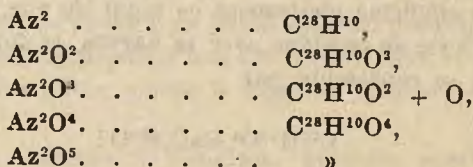
« L'ensemble des faits observés par M. Piria se représente par une supposition tellement simple, qu'elle me semble digne de quelque attention.

« J'ai regardé le benzoïle comme un corps susceptible d'être représenté par un carbure d'hydrogène oxidé

$$C^{28}H^{10} + O^2.$$

« Ce carbure d'hydrogène, en s'unissant à deux atomes d'oxigène, fournirait donc un radical, le benzoïle.

« Ce serait ce même carbure d'hydrogène, qui en s'unissant à quatre atomes d'oxigène, produirait un nouveau radical, le salicyle

$$C^{28}H^{10} + O^4.$$

« Il est difficile de n'être pas tenté de comparer le radical $C^{28}H^{10}$, à l'azote lui-même, et l'on aurait alors les séries suivantes :

Az^2	$C^{28}H^{10}$,
Az^2O^2.	$C^{28}H^{10}O^2$,
Az^2O^3.	$C^{28}H^{10}O^2 + O$,
Az^2O^4.	$C^{28}H^{10}O^4$,
Az^2O^5.	»

« Voici, du reste, les résultats des analyses de M. Piria :

Hydrure de salicyle.

« Deux analyses de cette substance ont fourni les nombres suivants :

I. 0g,445 hydrure de salicyle :

0,195 eau	H =	4,8
1,117 acide carbonique	C =	69,4.

II. 0g,474 hydrure de salicyle :

0,209 eau	H =	4,89
1,185 acide carbonique	C =	69,11.

« Par le calcul on obtiendrait les mêmes nombres :

C^{28}	1071,2	69,3
H^{12}	74,9	4,8
O^{4}	400,0	
	1546,1	

« Voici les données relatives à la densité de la vapeur de cette substance :

Excès de poids du ballon plein de vapeur, sur le ballon plein d'air	0g,421
Capacité du ballon, c. cub.	233
Température de la vapeur	230
Baromètre	0^{m},764
Température atmosphérique	13
Air resté dans le ballon	0,0
Densité de la vapeur	4,276

« On aurait par le calcul les nombres suivants :

7 volumes vap. carbone	= 2,9512
3 volumes hydrogène	= 0,2064
1 volume oxigène	= 1,1026
Densité calculée	= 4,2602

« Cette densité s'accorde, comme on voit, avec celle que M. Mitscherlich et moi-même nous avons trouvée pour l'acide benzoïque.

Salicylure de cuivre anhydre.

« On a fait l'analyse d'un salicylure basique de cuivre pour avoir un résultat net relativement à la composition élémentaire du salicyle, et l'on a trouvé les nombres suivants :

0,827 salicyle combiné au cuivre.			
0,135 eau	H	=	4,5
0,877 acide carbonique	C	=	74,2

« En calculant la composition du salicyle, on aurait :

C^{28}	1071,2	74,7
H^{10}	62,4	4,3
O^{4}	400.0	

Salicylure de barium.

« Ce sel s'obtient facilement neutre et anhydre, et il mérite la préférence pour fixer le poids atomique du salicyle.

1,237 sel desséché à la température ordinaire dans le vide, ont éprouvé.

0,110 de perte, aprés avoir été desséché dans un courant d'air sec à 160°.

Cette perte répond à 8,8 p. 100, ou à deux atomes.

0,522 sel desséché à la température ordinaire dans le vide, a donné.

0,292 sulfate de baryte.

« Par le calcul, on aurait dans ces deux cas :

		C^{28}	. . . .	1071,2	
		H^{10}	. . . .	62,4	
Expér.		O^{3}	. . . .	300,0	
Baryte	36,7. . .	BO	. . . .	956,9	36,6
Eau	8,8. . .	$2H^{2}O$	. . .	224,9	8,6
				2615,4	

« On a essayé l'analyse élémentaire de ce même salicylure de barium, et l'on a, comme dans tous les cas analogues, eu moins de carbone qu'il n'en faudrait.

0,595 sel desséché à 190° dans un courant d'air sec,
0,934 acide carbonique.

Expér.			*Calcul*	
C = 43,4. . . .	C^{28}	. . . .	1071,2	44,8
	H^{10}	. . . .	62,4	
	O^{4}	. . . .	400,0	
	Ba	. . . .	856,9	
			2390,5	

CHLORURE DE SALICYLE.

« Ce produit a été analysé avec soin, et a donné les résultats suivants :

I. 0,645 chlorure de salicyle
0,591 chlorure d'argent.

II. 0,456 chlorure de salicyle
0,133 eau
0,892 acide carbonique.

« D'où l'on tire les nombres suivants :

Carbone . . .	54,1 . . .	C^{28}	1071,2	54,2
Hydrogène . .	3,2 . . .	H^{13}	62,4	3,1
		O^{4}	400,0	
Chlore . . .	22,6 . . .	Ch^{2}	442,6	22,4

Bromure de salicyle.

« On en a fait plusieurs analyses :

I. 0,582 bromure de salicyle
0,539 bromure d'argent.

II. 0,400 bromure de salicyle
0,089 eau
0,608 acide carbonique.

« D'où l'on tire les nombres suivants :

C = 42,05	C^{28}	1071,2	42,6
H = 2,47	H^{10}	62,4	2,4
	O^{4}	400,0	
Br = 38,88	Br^{2}	978,3	38,9
		2511,9	

« M. Piria continue ses expériences ; elles vont avoir pour objet de mettre hors de doute la juste proportion d'hydrogène que renferment ses produits, car c'est le seul élément sur lequel il pourrait y avoir quelque correction à craindre. En admettant que ces analyses soient confirmées par de nouvelles épreuves, reste à trouver le moyen de passer du benzoïle au salicyle, et réciproquement. Ce sera nécessairement là l'objet de nombreuse tentatives de la part de ce jeune chimiste ».

3°) *Recherches de chimie organique sur la salicine et les produits qui en dérivent,* (vol. VII, 1838, 26 novembre, pages 935, 940). - (Commissaires: MM. Dumas, Robiquet, Pelouze).

« La salicine anhydre, telle qu'elle existe dans le sel de plomb, se formule d'aprés $C^{42}H^{24}O^{9}$. A l'état cristallisé elle contient deux atomes d'eau et sa composition est donnée par la formule $C^{42}H^{24}O^{9}$ + $2H^{2}O$. Enfin le salicinate de plomb est un sel tribasique qui a pour formule $C^{42}H^{24}O^{9} + 3PbO$.

« En examinant l'action du chlore sur la salicine, j'ai obtenu un composé jaune cristallin, composé d'aprés $C^{42}H^{24}Ch^{4}O^{11}$. Cette formule parait résulter de la réaction du chlore sur la salicine hydratée. En effet c'est la formule de la salicine qui a perdu quatre atomes d'hydrogéne et gagné quatre atomes de chlore.

« Les acides étendus convertissent la salicine à l'aide de l'ébullition, en une matière résineuse que j'appelle salicétine, et en un sucre qui, par ses propriétés et sa composition, ne diffère point du sucre de raisin.

« Mais parmi les différentes modifications que la salicine éprouve de la part de différents corps, il n'en est aucune qui soit aussi digne d'intérêt que celle produite par les corps oxidants.

« Avant de me livrer à cet examen, je dois ajouter que ce travail a été fait dans le laboratoire de M. Dumas et sous sa direction bienveillante. Je ne fais que remplir un devoir en lui offrant publiquement le témoignage de ma reconnaissance.

« Lorsqu'on fait un mélange de salicine, d'acide sulfurique faible et de peroxide de manganèse, et qu'on chauffe le tout, une vive réaction ne tarde pas à se manifester, pendant laquelle il se dégage en abondance de l'acide carbonique et de l'acide formique.

« Si au lieu du peroxide de manganèse on fait usage d'un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique, on obtient, comme dans le cas précédent, de l'acide carbonique et de l'acide formique; mais, en outre, en condensant les produits de la distillation, une matière huileuse se rassemble au fond de l'eau dans le récipient.

« Ce corps, que je désigne par la dénomination d'hydrure de

salicyle, jouit au plus haut degré des proprietés qui caractérisent les huiles essentielles. Après avoir été rectifié sur le chlorure de calcium et distillé, il se présente sous forme d'un liquide huileux presque tout-à-fait incolore, d'une odeur aromatique et agréable qui a quelque ressemblance avec celle de l'essence d'amandes amères. Sa saveur est brûlante et aromatique.

« L'hydrure de salicyle est assez soluble dans l'eau, et sa solution aqueuse jouit de la propriété de colorer en violet foncé les sels de peroxide de fer, même en dissolution très étendue. Sa densité est de 1,1731 à la température de 13,5. Il bout à 196,5 sous la pression $0^{m},760$. Sa composition et le poids de son équivalent sont donnés par la formule $C^{28}H^{12}O^{4}$. Il est par conséquent isomérique avec l'acide benzoïque hydraté.

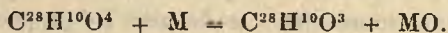
« La densité de sa vapeur est = 4,27. Chaque volume de vapeur est d'après cela, composé de

7 vol. vap. de carbone . . .	= 2,9512
3 vol. hydrogène	= 0,2064
1 vol. oxigène	= 1,1026
	4,2602

exactement comme l'acide benzoïque cristallisé.

« L'hydrure de salicyle n'entre pas en combinaison directe avec d'autres corps sans subir d'altération. Le chlore, le brome, les oxides métalliques en agissant sur lui emportent un équivalent d'hydrogène et un équivalent de chlore, de brome ou de métal entre à la place de celui-ci, et s'ajoute aux autres éléments de l'hydrure. Dans l'hydrure de salicyle il y a par conséquent un équivalent d'hydrogène H^{2} qui peut être remplacé par un autre corps, et une autre matière $C^{28}H^{10}O^{4}$, qui reste toujours invariable. Cette dernière remplit par conséquent les conditions qui caractérisent un radical composé qui, comme le cyanogène et le benzoïle, joue le rôle d'un corps simple. Pour rappeler son origine, j'appelle salicyle ce radical hypothétique, et pour ses combinaisons j'adopte la nomenclature suivie pour désigner les combinaisons des corps simples non métalliques. L'huile devient alors une combinaison du

salicyle avec l'hydrogène, et sa formule rationnelle est $C^{28}H^{10}O^{4} + H^{2}$. C'est par conséquent un véritable hydracide à radical composé comme l'acide hydro-cyanique. Comme avec lui au contact des oxides métalliques, il y a perte des éléments d'un équivalent d'eau, et les composés qui en résultent sont analogues aux cyanures. En comparant maintenant la formule de l'hydrure de salicyle avec celle de l'acide benzoïque hydraté, on voit, comme je l'ai fait remarquer en commençant, que ces deux corps ont exactement la même composition, c'est-à-dire $C^{28}H^{12}O^{4}$. Les salicylures métalliques sont de même isomériques avec les benzoates correspondants supposés anhydres. En effet,

$$C^{28}H^{10}O^{4} + M = C^{28}H^{10}O^{3} + MO.$$

« D'aprés ce qui vient d'être dit, le salicyle aurait pour composition $C^{28}H^{10}O^{4}$. On pourrait le regarder comme un bioxide de benzoïle : celui-ci étant $C^{28}H^{10}O^{2}$; ou bien l'un et l'autre comme des différents degrés d'oxidation d'un carbure d'hydrogène $C^{28}H^{10}$. Suivant cette hypothèse, qui est due à M. Dumas, ce carbure d'hydrogène formerait avec l'oxigène trois combinaisons correspondantes au deutoxide d'azote, à l'acide nitreux, et à l'acide hyponitrique.

« En traitant l'hydrure de salicyle par la potasse en excès, il y a dégagement de gaz hydrogène et production d'un acide dont la formule à l'état anhydre est $C^{28}H^{10}O^{5}$... Ce corps est donc, tant pour sa composition que pour la manière dont il se produit, l'oxide du salicyle, tout comme l'acide benzoïque est l'oxide du benzoyle. Dans cette hypothèse, la dénomination qui lui convient le mieux est celle d'acide salicique ou salicylique. Mais si le benzoyle et le salicyle eux-mêmes sont deux différents degrés d'oxidation d'un carbure d'hydrogène $C^{28}H^{10}$, l'acide salicylique devient le degré d'oxidation de ce carbure correspondant à l'acide nitrique dans la série des oxidations de l'azote. Et dans ce cas, il me semble beaucoup plus naturel d'adopter pour ces différents oxides une nomenclature qui exprime leur relation de composition avec les oxides correspondants de l'azote. Voici ces deux séries mises en regard :

Az^2O^2 deutoxide d'azote . .	$C^{28}H^{10} + O^2$ benzoyle,
Az^2O^3 acide nitreux	$C^{28}H^{10} + O^3$ acide benzoïque,
Az^2O^4 acide hyponitrique . .	$C^{28}H^{10} + O^4$ salicyle,
Az^2O^5 acide nitrique. . . .	$C^{28}H^{10} + O^5$ acide salicylique.

Dans cette hypothèse l'acide benzoïque et le nouvel acide provenant de l'action de la potasse sur l'hydrure de salicyle correspondent à l'acide nitreux et à l'acide azotique, dans la série des oxidations de l'azote. On pourrait par conséquent appeler le premier acide benzeux et le dernier acide benzique.

« Les salicylures métalliques étant pour le plus grand nombre insolubles, on peut les obtenir par double décomposition à l'aide du salicylure de potassium. Ce dernier se prépare avec la plus grande facilité : il suffit pour cela de verser une dissolution très concentrée de potasse dans l'hydrure de salicyle ; en agitant le mélange, le tout se solidifie en une masse jaune cristalline. En le dissolvant dans l'alcool anhydre à chaud on obtient par le refroidissement de la liqueur le salicylure de potassium cristallisé en belles lames carrées d'un jaune d'or. La seule précaution qu'il faut prendre, c'est de ne pas abandonner le sel à l'air tant qu'il est encore humide ; car, dans ce cas, il s'altère promptement, et il se change en un corps noir sur la nature duquel je reviendrai plus bas. Le salicylure de potassium renferme une certaine quantité d'eau de cristallisation dont il est difficile de le dépouiller sans le décomposer en partie. A l'état anhydre, sa composition est donnée par la formule $C^{18}H^{10}O^4 + K$. Le salicylure de barium se présente sous forme d'une poudre cristalline d'une belle couleur jaune-citron ; il est un peu soluble dans l'eau, surtout à chaud, qui l'abandonne sous forme cristalline en se refroidissant. Ce sel contient deux atomes d'eau de cristallisation dont on parvient à le priver aisément en le chauffant à quelques degrés au-dessus de 100 dans un courant d'air sec. La formule $(C^{28}H^{10}O^4 + Ba) + Aq^2$ exprime sa composition.

« Le salicylure de cuivre est anhydre. La meilleure manière de le préparer consiste à agiter l'hydrate de cuivre récemment précipité dans une dissolution aqueuse d'hydrure de salicyle en excès. Il est composé d'après la formule $C^{28}H^{10}O^4 + Cu$.

« Le chlorure de salicyle s'obtient avec la plus grande facilité, en faisant passer un courant de gaz chlore dans l'hydrure de salicyle à froid. La réaction se manifeste avec beaucoup d'énergie ; le liquide s'échauffe fortement, et les vapeurs abondantes d'acide hydro-chlorique se dégagent pendant toute la durée de l'opération. La réaction est achevée lorsque tout dégagement d'acide hydrochlorique a cessé. La liqueur se prend en masse cristalline tant soit peu jaunâtre. C'est le chlorure de salicyle, qu'on obtient parfaitement pur et incolore en le dissolvant dans l'alcool chaud et le faisant cristalliser.

« Ainsi obtenu, le chlorure de salicyle se présente sous forme de tables rectangulaires d'aspect nacré, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther. Les alcalis caustiques le dissolvent aussi, et la dissolution est colorée en jaune. Les acides en précipitent le chlorure inaltéré, et jouissent de toutes ses propriétés. Si l'on neutralise l'alcali par un acide, le chlorure de salicyle se précipite, et la dissolution ne contient pas de chlorure de potassium. Chauffé, le chlorure de salicyle fond d'abord en un liquide incolore et se volatilise sans éprouver d'altération. Il est composé d'aprés la formule $C^{28}H^{10}O^{4}+Ch^{2}$. Il se combine directement avec les alcalis et les terres alcalines, et joue, à leur égard, le rôle d'un acide faible. Sa combinaison avec la potasse cristallise en paillettes jaunes. Le composé barystique a l'aspect d'une poudre jaune cristalline. Ces corps contiennent le chlorure de salicyle et la base combinés atome à atome.

« L'ammoniaque ne parait pas se combiner avec le chlorure de salicyle, mais il exerce sur lui une action tout-à-fait inattendue et dont on ne connait pas d'exemples dans la chimie organique.

« En faisant arriver un courant de gaz ammoniac sec sur le chlorure de salicyle, celui-ci prend une couleur jaune qui devient de plus en plus intense. En même temps, de l'eau se condense à l'autre bout du tube sous forme de rosée ; en peu de temps la réaction est terminée. La matière jaune retirée du tube et traitée par l'eau froide, ne cède pas la moindre trace d'hydro-chlorate d'ammoniaque. Par conséquent, sous l'influence du gaz ammoniac, le chlorure de salicyle ne perd pas de chlore, mais de l'oxigène, puisque les seuls produits de la réaction sont l'eau et le corps jaune que j'appelle chlorosamide. Ce corps possède la pro-

priété de régénérer le chlorure de salicyle et l'ammoniaque, en s'appropriant les éléments de l'eau. Il suffit pour cela de le chauffer au contact d'une dissolution acide ou alcaline. Dans le premier cas, l'acide se combine avec l'ammoniaque, et le chlorure de salicyle est mis en liberté; dans le second, l'ammoniaque se dégage et l'alcali se combine avec le chlorure de salicyle. L'eau seule suffit pour opérer cette transformation à la chaleur de l'ébullition. La chlorosamide a pour formule $C^{28}H^{10}O^{2}Az^{4/3}Ch^{2}$. Cette composition résulte de la réaction d'un atome et un tiers d'ammoniaque sur un atome de chlorure de salicyle, pendant laquelle tout l'hydrogène de l'ammoniaque disparait à l'état d'eau.

« La chlorosamide est remarquable surtout par le nombre fractionnaire d'atomes d'azote qui entrent dans sa composition.

« Le bromure de salicyle se prépare comme le chlorure; ses propriétés diffèrent si peu de celles du chlorure, qu'il serait impossible de distinguer ces deux corps, si ce n'est par l'analyse. Il se combine aux bases comme le chlorure, et le gaz ammoniaque sec agit sur lui de la même manière que sur le chlorure de salicyle. J'appelle bromosamide le corps qui dérive de cette réaction. Le bromure de salicyle a pour formule $C^{28}H^{10}O^{2}+Br^{2}$.

La bromosamide est composée d'après $C^{38}H^{10}O^{2}Az^{4/3}Br^{2}$.

« L'acide nitrique concentré convertit l'hydrure de salicyle, à l'aide de l'ébullition, en un acide nouveau, jaune, qui cristallise en lames très larges. Cet acide forme, par son union avec les bases, des sels jaunes qui détonnent violemment quand on les chauffe. Il contient de l'azote, et se formule d'aprés $C^{24}H^{6}Az^{8}O^{12}$ ».

4°) *Rapport sur un mémoire de M. Piria, intitulé: Recherches sur la salicine et les produits qui en dérivent,* (vol. VIII, 1839; Ier avril; pages 479-485) - (Commissaires: MM. Robiquet, Pelouze, Dumas, rapporteur).

« La salicine découverte, il y a quelques années, dans l'écorce du saule, par M. Leroux, a déjà fixé l'attention de l'Académie qui, prenant en considération les services que cette belle substance rend à la thérapeutique, a décerné à son inventeur un des prix de

la succession Montyon. On ne prévoyait guère alors que la salicine deviendrait un jour l'un des corps les plus remarquables de chimie organique, et tout l'intérêt qu'elle pouvait inspirer se concentrait dans ses applications à l'art de guérir.

« Aux yeux des chimistes, la salicine prenait place parmi les corps équivoques dont les propriétés mal définies font généralement le désespoir de ceux qui se livrent à leur examen. Ce ne sont ni des acides, ni des bases, ni des corps éthérés, ni, en un mot, aucune de ces matières douées de réactions nettes que l'on aime à rencontrer et à étudier.

« Mais la Salicine et ses analogues possèdent précisément, en raison même de leur nature mal tranchée, des propriétés qui fixeront sur eux l'attention des chimistes à l'avenir; car tout concourt à prouver que ce sont là des corps renfermant quelques-uns de leurs éléménts à un état instable et qui, par cela même, tendent à se convertir, sous l'influence des agents énergiques, en des composés nouveaux doués d'une plus grande stabilité.

« C'est ainsi que M. Piria, dès son début, a découvert une réaction nette à l'aide de laquelle les acides convertissent la Salicine en une matière résinoïde et en sucre de raisin. Personne n'aurait prévu ce dernier résultat auquel tout semble promettre de revêtir un jour le caractère d'une loi générale applicable à une certaine classe de corps dont la Salicine serait le type.

« Mais quand l'auteur a eu trouvé que la Salicine se change par les acides en sucre de raisin et en résine, et qu'il s'est demandé comment cette conversion s'opère, le secret lui a échappé doublement, soit qu'il ait essayé de passer de la formule de la Salicine à celle de ces produits, soit qu'il ait cherché à s'expliquer la nature de la force mise en jeu dans ces réactions. C'est que, d'un côté, la formule de la Salicine est peut-être encore un peu douteuse, ce qui rend la comparaison difficile entre ce corps et ceux qui en dérivent; c'est que, d'une autre part, l'action des acides sur la Salicine rentre dans cette classe de phénomènes obscurs qu'on range aujourd'hui provisoirement dans un même groupe sous le nom de « phénomènes de contact ».

« Ainsi, M. Piria, après avoir analysé la Salicine et le salicinate de plomb, aprés avoir découvert que les acides convertissent

la Salicine en résine et en sucre de raisin, et après avoir analysé ces deux produits, se croit forcé de conclure que la conversion de la Salicine en résine et en sucre, se fait en vertu d'une force inconnue, et que le partage des éléments s'établit d'une manière qu'on ne peut encore s'expliquer.

« Voilà certes des résultats peu encourageants. Mais qu'on ne s'y trompe point : dans l'étude des matières complexes, comme la Salicine, lorsqu'une réaction échappe à l'analyse ou n'offre rien d'important, une autre vous dédommage amplement ; c'est ce qui est arrivé à M. Piria.

« En effet, soumet-on la Salicine à l'action d'un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique étendu, et bientôt l'on voit l'acide chromique perdre une portion de son oxigène et passer à l'état d'oxide de chrôme. La Salicine se trouve donc ainsi soumise à l'action d'une influence oxidante. A son aide, elle se transforme en nouveaux produits, parmi lesquels figurent l'acide carbonique et l'acide formique, comme on pouvait s'y attendre ; mais dont le principal est une huile analogue pour l'aspect aux huiles volatiles, et qui constitue un corps nouveau de la plus haute importance.

« Ce corps joue, en effet, le rôle d'un hydracide ou d'un hydrure. L'hydrogène s'y trouve uni à un radical ternaire $C^{28} H^{10}O^{4}$, et l'hydrure se représente par $C^{28}H^{10}O^{4},H^{2}$, dans lequel on voit apparaitre un radical semblable à celui de l'huile d'amandes amères, et n'en différant que par deux atomes d'oxigène qu'il renferme de plus.

« M. Piria désigne ce radical sous le nom de salicyle, et il est bien entendu que ce n'est qu'un symbole, de même que la plupart des radicaux de la Chimie organique ; mais une fois admis, il devient très facile à son aide de suivre toutes les réactions découvertes par M. Piria.

« En effet, l'hydrure de salicyle perd, sous l'influence du chlore, deux volumes d'hydrogène, gagne deux volumes de chlore et constitue ainsi le chlorure de salicyle, $C^{28}H^{10}O^{4}.Ch^{2}$. Le bromure $C^{28}H^{10}O^{4}Br^{2}$, se prépare de la même manière et constitue, comme le chlorure, un composé cristallisable, volatil et très stable.

« Nous comparions tout-à-l'heure l'hydrure de salicyle à

l'hydrure de benzoïle; mais quelques mots feront saisir les différences caractéristiques qui existent entre eux.

« L'ydrure de benzoïle absorbe l'oxigène de l'air et se change en acide benzoïque; l'hydrure de salicyle est inaltérable à l'air.

« Le chlorure de benzoïle traité par les alcalis se change en chlorure métallique et en benzoate; le bromure de salicyle s'unit aux alcalis sans altération.

« L'hydrure de benzoïle ne s'unit point aux oxides métalliques; l'hydrure de salicyle s'unit à eux ou réagit sur eux à la manière des hydracides, et forme ainsi des corps bien définis cristallisables, comme les salicylures de potassium ou de barium, ou bien insolubles comme celui de cuivre.

« Ainsi, l'hydrure de salicyle et celui de benzoïle appartiennent à la même famille, mais leur comparaison élargit nos idées sur la chimie organique, en nous montrant dans les composés binaires du salicyle une stabilité que l'étude du benzoïle ne faisait pas prévoir.

« Bien plus, si l'on traite le chlorure de benzoïle par l'ammoniaque, il se forme de l'acide chlorhydrique et le produit qu'on a désigné sous le nom de benzamide. Soumet-on le chlorure de salicyle au même traitement, ce n'est pas son chlore qu'il abandonne, mais une portion de son oxigène, et il en résulte un composé très remarquable par la quantité fractionnaire d'azote qu'il renferme. C'est le composé $C^{28}H^{10}O^{2}Az^{4/3},Ch^{2}$, dans lequel $Az^{4}/_{3}$ représente les deux volumes d'oxigène qui ont disparu.

« Comme l'hydrure de salicyle ne s'oxide point à l'air, comme le chlorure de salicyle ne décompose ni l'eau, ni les alcalis, on pouvait désespérer de voir se produire la combinaison oxigénée correspondante à l'hydrure de salicyle, c'est-à-dire l'acide salicylique.

« M. Piria est parvenu à l'obtenir, en traitant l'hydrure de salicyle par la potasse concentrée et bouillante. Il se forme de l'acide salicylique $C^{28}H^{10}O^{5}$ et il se dégage de l'hydrogène. Comme on voit, l'acide salicylique est à l'acide benzoïque ce que l'acide azotique est à l'acide azoteux. A beaucoup d'égards, du reste, l'acide salicylique ressemble à l'acide benzoïque; il est, comme

lui, peu soluble, fusible, volatil, et cristallise par sublimation en longues aiguilles.

« Telle est, en résumé, l'histoire des composés du salicyle que M. Piria a eu l'occasion d'étudier. Il faut ajouter que par un contraste bizarre, tandis que l'hydrure de salicyle est très stable, le salicylure de potassium qui cristallise d'ailleurs en belles lames dorées, s'altère à l'air avec une rapidité singulière et se transforme en absorbant l'oxigène en un acide noir et en acétate de potasse.

« Aprés la découverte de l'hydrure de salicyle l'un de nous s'est convaincu que ce corps possède les caractères et la composition de l'huile volatile acide découverte dans l'eau distillée de *spiræa ulmaria* par M. Pagenstecher, pharmacien à Berne. A la vérité, quelques analyses publiées par M. Löwig, professeur de chimie à Zurich, donnaient à l'huile de spiræa une formule très différente, car il la représentait $C^{24}H^{12}O^4$; mais les analyses faites par l'un de nous ne laissent aucun doute sur l'inexactitude des premières expériences de M. Löwig.

« Tout récemment, ce dernier vient de publier une rectification de ces premières recherches; abandonnant ses anciennes formules et se rapprochant des résultats obtenus en France, il adopte la formule $C^{26}H^{12}O^4$ qu'il appuie sur des analyses nombreuses. (1)

« Votre rapporteur a pensé que dans de telles circonstances, il était difficile de ne pas revoir quelques unes des analyses fondamentales du travail de M. Piria. En effet, toutes les réactions connues de l'hydrure de salicyle se retrouvent dans l'huile de Spiræa ; l'identité de ces corps n'est pas douteuse. D'un autre côté, comme il n'existe plus d'huile de Spiræa à Paris, et qu'en tout cas, les produits qu'elle donne paraissent renfermer quelques impuretés difficiles à séparer des produits principaux, l'analyse des combinaisons du salicyle doit être préférée pour fixer la formule de ces corps.

---

(1) Voir Annalen der Physik und Chemie, von Poggendorf ; 1839, pag. 57 ; ou bien, Chemie von organischen Verbindungen, von Carl Lövig ; 1839. Supplément.

« Voici quelques analyses faites sur des produits très purs préparés par M. Piria, avec beaucoup de soin.

« *Hydrure de salicyle.* — 0,305 de cette matière on donné 0,762 acide carbonique;

« 0,335 idem ont produit 0,836 acide carbonique et 0,152 eau.

« Ces résultats équivalent en centièmes aux nombres suivants:

	I.	II.		*Calcul.*
Carbone . .	69,12	69,05	C^{28}	69,26
Hydrogène .	»	5,04	H^{12}	4,84
Oxigène . .	»	25,91	O^{4}	25,90
		100,00		100,00

« *Chlorure de salicyle.* — 0,300 d'un produit en cristaux prismatiques obtenus par l'alcool et d'une pureté parfaite, ont donné 0,089 eau, et 0,587 acide carbonique; ce qui donne:

			Calcul
		C^{28}	54,18
Carbone	54,13	H^{10}	3,16
Hydrogène	3,29	O^{4}	20,25
		Ch^{2}	22,41
			100,00

« *Salicylure de cuivre.* — 0,400 de cette matière ont fourni 0,125 eau et 0,799 acide carbonique;

« 0,417 ont fourni 0,103 oxide de cuivre; d'où l'on déduit:

Carbone	55,27	C^{28}	55,50
Hydrogène	3,46	H^{10}	3,24
Oxigène	21,53	O^{4}	20,74
Cuivre	19,74	Cu	20,52
	100,00		100,00

« Ainsi les formules de M. Piria sont pleinement confirmées par ces analyses, et tout porte à croire que le nouveau travail de M. Löwig estime encore trop bas le carbone de ces divers corps.

« Voici les formules des divers produits examinés par M. Piria :

$H^2, C^{28}H^{10}O^4$	hydrure de salicyle,
$Ch^2, C^{28}H^{10}O^4$	chlorure de salicyle,
$Br^2, C^{28}H^{10}O^4$	bromure de salicyle,
$Cu, C^{28}H^{10}O^4$	salicylure de cuivre,
$K, C^{28}H^{10}O^4 + Aq.$	salicylure de potassium,
$Ba, C^{28}H^{10}O^4 + 2\ Aq.$	salicylure de barium,
$O, C^{28}H^{10}O^4$	acide salicylique,
$O, C^{28}H^{10}O^4, AgO$	salicylate d'argent,
$Az^2O^4, C^{28}H^{10}O^4$	nitro-salicide,
$Br^2, C^{28}H^{10}Az_{1/3}O^2$	chlorosamide,
$Ch^2C^{28}H^{10}Az_{1/3}O^2$	bromosamide.

« Remarquons en passant que l'hydrure de salicyle possède exactement la même composition que l'acide benzoïque ordinaire, que ces deux corps ont la même densité sous forme de vapeurs, et que leurs combinaisons avec les bases présentent la même composition.

« C'est un des cas d'isomérie les mieux établis et les mieux expliqués. Car on peut dire à la fois pourquoi les deux corps se ressemblent par la composition, et comment ils diffèrent par l'arrangement des éléments.

« Il serait facile de faire ressortir tout ce que le travail de M. Piria renferme d'important pour la théorie de la Chimie organique, mais ce serait sortir du rôle d'une Commission que d'aborder ici des discussions dans lesquelles chacun de nous veut et doit conserver son individualité.

« Dans le travail que M. Piria a soumis au jugement de l'Académie, on remarque les points suivants :

« 1° La conversion de la salicine au contact des acides en sucre de raisin et en résine ;

« 2° La conversion de la salicine par l'action de l'acide sul-

furique et du bichromate de potasse en une huile volatile, circonstance tout-à-fait nouvelle dans le mode de production des huiles essentielles ;

« 3° L'isomérie exacte de cette huile avec l'acide benzoïque sous le triple rapport de la composition, de la densité en vapeur et du poids atomique ;

« 4° La démonstration que cette huile doit être envisagée comme l'hydrure d'un radical ternaire analogue au benzoïle et dont la formule devient $C^{28}H^{10}0^{4},H^{2}$;

« 5° L'étude exacte de cet hydrure et celle des corps qui en dérivent, et qui tous sont remarquables par leur stabilité, leur facile production, leur belle cristallisation, et la netteté des phénomènes auxquels ils donnent naissance.

« M. Piria a fait preuve, dans le cours du long travail auquel il s'est livré sur cette matière, d'une rare pénétration et d'une sûreté de jugement peu commune. Les réactions qu'il observait ont été bien analysées, les corps obtenus étudiés par les procédés les plus exacts et les plus convenables.

« Il lui reste un regret, c'est de n'avoir pas pu éclaircir encore la manière dont l'hydrure de benzoïle dérive de la Salicine. La formule $C^{40}H^{28}0^{11}$ étant adoptée pour la Salicine, donnerait $C^{28}H^{14}0^{4}+C^{12}H^{14}0^{7}$ qui représentent du sucre de raisin et du bihydrure de salicyle. Elle s'accorde assez bien avec l'analyse de la Salicine ; elle explique bien l'action oxidante qui détruirait les éléments du sucre et dégagerait l'hydrure de salicyle. Mais cette formule s'accorde mal avec l'analyse du salicinate de plomb et du produit de l'action du chlore sur la Salicine. Cependant M. Piria doit la soumettre à de nouvelles épreuves, à la demande de votre Commission.

« Cette circonstance écartée, le travail de M. Piria demeure come l'un des plus parfaits dont la Chimie organique se soit dès long-temps enrichie. Il fait présager tout ce que la Chimie doit espérer des travaux de ce jeune savant, qui va bientôt reporter à Naples, sa patrie, le goût des études fortes et sérieuses.

« En vous demandant une place honorable dans le Recueil des Savants étrangers en faveur du Mémoire de M. Piria, votre Commission ne fait que remplir un devoir ; car l'exactitude des

résultats qu'il contient, leur importance et leur nouveauté lui dictaient cette conclusion ».

Les conclusions de ce Rapport sont adoptées.

5°) *Nouvelles recherches sur la salicine.* (Lettre de M. Piria) (vol. XVII, 1843; 24 juillet; pag. 186-188).

« Depuis plusieurs mois j'ai entrepris sur la salycine une série de nouvelles recherches, dont le but était d'éclaircir la véritable constitution chimique de ce corps remarquable, et la nature des réactions à l'aide desquelles elle donne naissance à des produits si variés. J'ai maintenant la satisfaction de vous annoncer que ces questions sont complètement résolues. Vous allez en juger par les faits que je vais vous soumettre.

« Il résulte de mes expériences que la salycine doit être regardée comme une combinaison de glucose avec une autre matière organique, qu'on peut isoler très-facilement en traitant la salycine par une solution de synaptase. Aprés quelques heures de contact, on agite le mélange avec l'éther, on décante la solution éthérée qui renferme le nouveau corps, et on l'abandonne à l'évaporation spontanée; le glucose reste dissous dans l'eau.

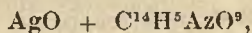
« Ce corps, que provisoirement j'appelle salygénine, cristallise en larges tables nacrées. Les persels de fer y développent une couleur bleu d'indigo très-riche. Les acides étendus, à chaud, le transforment en salycétine, sans autre produit, les corps oxydants en hydrure de salicyle, l'acide nitrique en acide picrique. L'acide sulfurique concentré lui communique une couleur rouge intense.

« Ces caractères joints à ceux du glucose, donnent les caractères que possède la salycine elle-même, tout comme en réunissant les propriétés d'un acide et d'une base, on a les propriétés du sel qui en résulte.

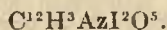
« Les résultats de mes analyses diffèrent un peu de la composition qui découlerait de la formule admise pour la salygénine. Cela tient probablement à l'altération que la matière avait éprouvée en cristallisant dans l'eau chaude, car je viens de trouver

qu'en faisant bouillir la salygénine dissoute dans l'eau, elle se transforme en une nouvelle matière, que je n'ai pas encore examinée. J'espère arriver bientôt à écarter toute espèce de doute à ce sujet.

« Enfin, en soumettant la salycine à l'action de l'acide nitrique plus concentré, on obtient, au bout de quelques jours, un acide cristallisé, dont le sel d'argent a pour formule

$$AgO + C^{14}H^{5}AzO^{9},$$

laquelle indique de l'acide anilique avec un équivalent d'hydrogène.

« En traitant cet acide à chaud par l'iode, et y ajoutant une solution de potasse, on obtient en combinaison avec la potasse un acide nouveau dont la composition à l'état anhydre est représentée par la formule

$$C^{12}H^{3}AzI^{2}O^{5}.$$

C'est, comme vous voyez, l'acide précédent $C^{14}H^{5}AzO^{9}$ qui a perdu 2 équivalents d'acide carbonique, tandis que 2 équivalents d'iode ont remplacé 2 équivalents d'hydrogène.

« Voilà les faits principaux qui feront l'objet d'un travail étendu que je me propose de publier prochainement ».

6°) *Recherches sur la salicine;* (par M. Piria) (vol. XX, 1845, pages 1631-1635).

« Dans l'état actuel de la chimie, on peut partager les substances organiques en deux classes bien distinctes. Les unes, douées d'une grande stabilité et très souvent volatiles, ont une composition assez simple et ressemblent aux composés binaires de la chimie minérale; les autres, fixes et douées d'une composition plus complexe, s'altèrent avec une grande facilité par l'action des réactifs: elles correspondent aux sels, ou plutôt aux sels doubles. Une différence très essentielle qui existe entre ces deux

classes de corps, et sur laquelle je désire attirer l'attention des chimistes, est celle qui découle de la manière dont ils se comportent sous l'influence des agents chimiques.

« Les corps de la première catégorie, en se décomposant, donnent toujours des produits uniques et qui, par des relations très-intimes, se rattachent à la substance même qui leur a donné naissance. Les alcools, les acides acétique, benzoïque, butyrique, la benzine et presque tous les hydrogènes carbonés, la glycérine, etc., fournissent des exemples frappants de ce genre d'action.

« Quand il s'agit, au contraire, d'une substance complexe et qui renferme des corps d'une composition plus simple en combinaison, elle donne en se décomposant, les produits qui résultent de l'action des mêmes réactifs sur ses principes constituants. En soumettant une matière grasse à l'action décomposante des bases, des acides, des agents oxydants, de la distillation, on obtient toujours deux séries de produits dont l'une dérive de l'acide gras, l'autre de la glycérine. L'acide formobenzoïlique, en se décomposant dans une foule de réactions, donne toujours les dérivés de l'acide formique et de l'essence d'amandes amères. En un mot, les matières d'une composition simple produisent toujours une seule série de dérivés dans leurs métamorphoses. Les matières complexes, au contraire, engendrent autant de produits différents qu'elles renferment de substances organiques simples en combinaison.

« L'étude des métamorphoses des corps organiques peut, par conséquent, nous éclairer beaucoup sur leur constitution intime, car elles sont pour les recherches de chimie organique ce que les réactions sont pour celles de chimie minérale.

« C'est par des considérations de ce genre que j'avais été conduit il y a longtemps à regarder la salicine comme une combinaison de deux matières différentes qui, en se modifiant sous l'influence des réactifs, produisent les corps nombreux qui résultent de sa décomposition. On sait, en effet, que la salicine traitée par l'acide nitrique concentré se change en acide carbazotique et en acide oxalique, par les acides dilués en salirétine et en sucre, par la potasse fondante en acide salycilique et en acide oxalique, par l'acide chromique en salycile, en acide carbonique

et en acide formique. Or, le corps qui, sous l'influence des acides faibles, se change en salirétine, ne saurait en même temps produire du sucre de raisin. Celui qui, par l'action de la potasse fondante, se convertit en acide oxalique, n'est pas le même qui fournit l'acide salycilique, etc. Tout cela conduit à admettre que la salicine renferme deux principes de nature différente dont l'un produit l'acide oxalique, le sucre, les acides carbonique et formique; l'autre l'acide carbazotique, la salirétine, l'hydrure de salycile.

« Ces motifs m'ont engagé à reprendre l'étude de la salicine dans l'espoir d'établir sa véritable constitution et d'éclaircir l'origine et le mode de formation des nombreux produits qui en dérivent. Les faits dont je vais rendre compte suffiront, je l'espère, pour résoudre ces questions d'une manière satisfaisante.

« En examinant de nouveau et dans toutes ses phases la métamorphose de la salicine sous l'influence des acides, je me suis bientôt aperçu que la salirétine ne dérive pas immédiatement de la décomposition de la salicine; elle est, au contraire, un produit d'altération qui résulte de l'action prolongée de l'acide libre sur une nouvelle matière qui est mise en liberté au premier abord.

« En effet, si, au lieu de faire bouillir une solution aqueuse de salicine aiguisée par de l'acide sulfurique ou chlorhydrique, on la chauffe seulement assez pour qu'elle commence à se troubler, et qu'on s'arrête dès que ce phénomène commence à se manifester, on obtient un liquide qui, étant saturé par du marbre et filtré, colore en bleu très intense les sels de peroxyde de fer. Le corps nouvellement formé, qui est cause de cette réaction, est soluble dans l'éther et peut être enlevé, au moyen de ce liquide, à sa dissolution aqueuse. L'éther, à son tour, l'abandonne en cristaux nacrés par l'évaporation. Je donne à ce corps le nom de saligénine, pour rappeler son origine.

« Les faits dont se compose l'histoire de la salicine, quoique très-nombreux, ont néanmoins des relations si intimes, qu'on peut dès lors les résumer en peu de mots.

« La salicine est une combinaison naturelle du sucre de raisin et de saligénine; la saligénine, à son tour, est une matière

qui s'altère très-facilement par le contact des agents chimiques. Les acides faibles la transforment en salirétine, l'acide sulfurique concentré en rutiline, l'acide nitrique en acide carbazotique, les corps oxydants en hydrure de salycile, la potasse fondante en acide salycilique.

« Quand on soumet la salicine à l'action d'un agent quelconque, deux cas peuvent se présenter : 1° si l'agent est assez énergique pour décomposer en même temps la saligénine et le sucre, on obtient les produits de l'altération de ces deux matières, comme si on opérait sur un mélange de saligénine et de sucre de raisin ; 2° si, au contraire, on fait usage d'un agent faible, c'est la saligénine seulement qui se décompose et le sucre reste intact, mais il se combine avec la saligénine modifiée. Ainsi le chlore convertit la salicine, d'abord en chlorosalicine, ensuite en bichlorosaliline ; enfin en perchlorosalicine. Ce sont des combinaisons de sucre avec la saligénine où le chlore a remplacé 1, 2, 3 équivalents d'hydrogène.

« L'acide nitrique faible change la salicine en hélicine.

« Celle-ci résulte de la combinaison du sucre et de la salicine avec l'hydrure de salycile provenant de l'oxydation de la saligénine. Quand on soumet l'hélicine à l'action du chlore ou du brome, l'hydrure de salycile qu'elle renferme se convertit en chlorure et bromure de salycile. Ces produits, en se combinant avec le sucre, donnent naissance à la chlorohélicine et à la bromohélicine.

« Enfin, toutes ces combinaisons de la saligénine ou de ses dérivés avec le sucre se décomposent rapidement au contact des acides et de la synaptase.

« On peut ranger dans quatre séries différentes tous les produits qui dérivent de la métamorphose de la salicine.

Série saligénique, comprenant la sagénine et les dérivés du même type :

Corps	Formule
Saligénine	$C^{14}H^{8}O^{4}$
Chlorosaligénine	$C^{14}H^{7}Ch\,O^{4}$
Bichlorosaligénine	$C^{14}H^{6}Ch^{2}O^{4}$
Perchlorosaligénine	$C^{14}H^{5}Ch^{3}O^{4}$

Série glucosaligénique comprenant les combinaisons du sucre de raisin ou glucose, avec les corps de la série précédente :

Corps	Formule
Saligénine	$C^{14}H^{8}O^{4}$
Sucre	$C^{12}H^{10}O^{10}$
Salicine	$C^{26}H^{18}O^{14}$
Chlorosaligénine	$C^{14}H^{7}ChO^{4}$
Sucre	$C^{12}H^{10}O^{10}$
Chlorosalicine	$C^{26}H^{17}ChO^{14}$
Bichlorosaligénine	$C^{14}H^{6}Ch^{2}O^{4}$
Sucre	$C^{12}H^{10}O^{10}$
Bichlorosalicine	$C^{26}H^{16}Ch^{2}O^{14}$
Perchlorosaligénine	$C^{14}H^{5}Ch^{3}O^{4}$
Sucre	$C^{12}H^{10}O^{10}$
Perchlorosalicine	$C^{26}H^{15}Ch^{3}O^{14}$

Série salycilique, comprenant l'hydrure de salycile et ses dérivés :

Corps	Formule
Hydrure de salycile	$C^{14}H^{6}O^{4}$
Chlorure de salycile	$C^{14}(H^{5}Ch)O^{4}$
Bromure de salycile	$C^{14}(H^{5}Br)O^{4}$
Acide salycilique	$C^{14}(H^{5}O)O^{4}$
Salycilures métalliques	$C^{14}(H^{5}M)O^{4}$
Nitrosalycide	$C^{14}H^{5}AzO^{8}$
Salycilimide	$C^{42}H^{18}Az^{2}O^{6}$
Chlorosamide	$C^{42}(H^{15}Ch^{3})Az^{2}O^{6}$
Bromosamide	$C^{42}(H^{15}Br^{3})Az^{2}O^{6}$
Salycilamide	$C^{14}H^{7}AzO^{4}$

Série glucosalycilique, comprenant les combinaisons du sucre avec certains composés de la série précédente		
	Hydrure de salycile	$C^{14}H^{6}O^{4}$
	Sucre	$C^{12}H^{10}O^{10}$
	Hélicine	$C^{26}H^{16}O^{14}$
	Chlorure de salycile	$C^{14}H^{5}ChO^{4}$
	Sucre	$C^{12}H^{10}O^{10}$
	Chlorohélicine	$C^{26}H^{15}ChO^{14}$
	Bromure de salycile	$C^{14}H^{5}BrO^{4}$
	Sucre	$C^{12}H^{10}O^{10}$
	Bromohélicine	$C^{26}H^{15}BrO^{14}$

« Dans un prochain Mémoire, je décrirai les acides azotés qui dérivent de l'action de l'acide nitrique sur la salicine ».

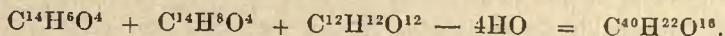
7° *Recherches sur la populine* (Extrait d'une lettre de M. Piria à M. Dumas) (vol. XXXIV, 1852, 26 janvier ; pages 138-141).

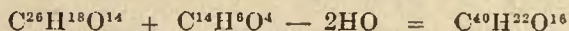
« Vous savez qu'en 1830 Braconnot annonça la découverte d'une matière cristallisée, qu'il parvint à extraire des feuilles et de l'écorce du tremble (populus tremula), et qu'il appela populine. C'est cette substance que je viens d'étudier et dont je prends la liberté de vous entretenir.

« Aprés avoir vainement cherché à dédoubler la populine au moyen de la synaptase, j'ai eu recours à d'autres agents, et les réactions que j'ai observées m'ont conduit à envisager cette substance comme un groupement complexe résultant de la réunion de l'acide benzoïque, de la saligénine et du sucre de raisin dans une seule molécule. Les produits de décomposition qui en dérivent, par l'action des différents réactifs, sont exactement les mêmes que ceux qui résulteraient de la métamorphose des groupements secondaires qu'elle renferme. Ainsi avec un mélange de bichromate de potasse et acide sulfurique, la populine produit de l'hydrure de salicyle en grande abondance; par l'ébullition

avec l'acide nitrique concentré, elle se transforme en acide nitrobenzoïque, en acide phénique trinitré, et en acide oxalique; enfin, sous l'influence des acides, elle se dédouble en acide benzoïque, en salirétine et en sucre de raisin. Je passe sous silence les autres réactions qui découlent de la constitution mentionnée.

« La composition élémentaire de la populine est représentée par la formule $C^{40}H^{22}O^{16} + 4Aq$. A 100 degrés, elle perd ses quatre équivalents d'eau et devient complètement anhydre. Cette formule résulte de la réunion d'équivalents égaux d'acide benzoïque, de saligénine et de sucre avec élimination de 4 équivalents d'eau par l'effet du double accouplement, comme il résulte de l'équation suivante:

$$C^{14}H^{6}O^{4} + C^{14}H^{8}O^{4} + C^{12}H^{12}O^{12} - 4HO = C^{40}H^{22}O^{16}.$$

« Ceci établit d'une part, vous voyez qu'on pourrait encore regarder la populine comme le résultat de la réunion d'une molécule d'acide benzoïque avec une molécule de salicine, moins 2 équivalents d'eau, comme il arrive dans tous les cas analogues. On aurait en effet:

$$C^{26}H^{18}O^{14} + C^{14}H^{6}O^{4} - 2HO = C^{40}H^{22}O^{16}$$

Cette dernière manière d'envisager sa constitution moléculaire m'ayant fait entrevoir la possibilité de convertir la populine en salicine, j'ai fait des expériences dans cette direction, par lesquelles mes prévisions se sont réalisées avec un bonheur inattendu. Il suffit en effet de faire bouillir de la populine avec de l'eau de baryte, pour obtenir, au bout de quelques minutes, une solution parfaitement limpide et incolore qui, aprés la séparation de l'excès de baryte par un courant d'acide carbonique, ne renferme autre chose que du benzoate de baryte et de la salicine. La salicine ainsi préparée se dédouble sous l'influence de la synaptase et des acides, comme la salicine ordinaire, et se comporte absolument de la même manière avec les autres réactifs. L'analyse de la salicine artificielle m'a donné, dans deux expériences, les nombres suivants:

Carbone	54,20	54,65
Hydrogène . . .	6,36	6,41

qui se confondent avec ceux qu'on avait obtenus par l'analyse de la salicine naturelle.

« Si l'on fait dissoudre à froid de la populine dans dix ou douze fois son poids d'acide nitrique pur à 1,30 D., il se produit un nouveau corps, que j'appelle benzohélicine par des raisons puisées dans sa constitution moléculaire. La benzohélicine n'est pas décomposée par la synaptase; mais, sous l'influence des acides et des alcalis, se dédouble en acide benzoïque, en hydrure de salicyle et en sucre de raisin. Ce corps, par conséquent, est à l'hélicine ce que la populine est à la salicine, et il serait peut-être convenable de remplacer le mot populine par celui de benzosalicine. La benzohélicine se transforme en hélicine quand on la fait bouillir avec de la magnésie caustique, qui lui enlève l'acide benzoïque, sans altérer l'hélicine produite.

« Avant de terminer cette lettre déjà assez longue, permettez-moi de vous communiquer un autre fait, sans importance sans doute, mais qui pourra fournir des données aux chimistes qui s'occuperont du même sujet. C'est l'existence de l'homologue de l'acétone dans la série éthalique. L'**éthalone** s'obtient avec la plus grande facilité en distillant rapidement de l'acide éthalique avec un excès de chaux éteinte. Pour le purifier, il suffit de le faire cristalliser plusieurs fois dans l'alcool bouillant, qui le dissout d'autant mieux qu'il est plus concentré. Il se présente en petites lames nacrées, dont voici la composition :

Carbone	82,46	82,94
Hydrogène . . .	13,94	14,04

Ces résultats conduisent à la formule $C^{62}H^{62}O^{2}$, qui donnerait :

C^{62}	372	82,67
H^{62}	62	13,78
O^{2}	16	3,55
	450	100,00

8°) *Note sur l'asparagine,* (vol. XIX, 1844, 16 septembre; pages 575-577).

« Vers la fin de l'hiver passé, Monsieur le docteur Menici, pharmacien très-habile de Pise, me remit une matière cristallisée qu'il venait d'extraire des vesces étiolées, en me priant de l'examiner et d'en déterminer la nature par l'analyse. Cet échantillon ne me parut pas assez pur pour être soumis à l'analyse; la faible quantité de matière dont je pouvais disposer se prêtant d'ailleurs mal à une purification convenable, j'ai pris le parti de préparer moi-même cette substance, afin de pouvoir la soumettre à un examen approfondi.

« J'ai semé environ 5 kilogr. de graines dans une chambre fermée, dont le sol était couvert de terre végétale. La germination eut lieu à l'abri de la lumière, et les plantes s'élevèrent bientôt à 1/2 mètre environ. Ayant alors récolté ces plantes, j'en ai exprimé le jus et je l'ai soumis à l'évaporation; j'ai observé tout d'abord la coagulation d'une grande quantité d'albumine; le liquide rapproché, abandonné à lui-même, a déposé une assez grande masse de cristaux de la substance en question. Les eaux mères évaporées ont fourni une nouvelle cristallisation. La matière brute avait une couleur brune et pesait environ 240 grammes. Purifiée par des cristallisations réitérées, et à l'aide du charbon animal, cette matière a fourni, en definitive, 150 grammes d'une matière blanche parfaitement cristallisée, sous forme de prismes volumineux semblables à ceux du sucre candi.

« Les caractères de ce corps et surtout la facilité avec laquelle il dégage de l'ammoniaque, sous l'influence des alcalis, m'avaient tout d'abord fait soupçonner son identité aver l'asparagine. L'analyse a confirmé cette précision. J'ai obtenu en effet:

Carbone	31,80
Hydrogène	6,85
Azote	42,54
Oxygène	18,80

« La pureté du produit ainsi obtenu, son abondance et la simplicité du procédé d'extraction me font croire que dorénavant la méthode de préparation que je viens de rapporter sera adoptée par les chimistes, comme préférable à toute autre. Indépendamment de la découverte de cette nouvelle source d'asparagine, il y a des questions importantes de physiologie chimique qui se rattachent à l'expérience que je viens de rapporter. On peut se demander: 1° si l'absence de la lumière est une condition indispensable à la production de l'asparagine; 2° si l'asparagine préexiste dans les graines, ou bien si elle se produit dans l'acte de la germination; 3° enfin quel est le rôle que l'asparagine est appelée à jouer dans l'économie de la plante.

« C'est dans l'espoir de jeter quelque jour sur ces questions, que je me suis livré à des recherches dont les principaux résultats font l'objet de cette Note. J'ai traité, par un procédé analogue à celui qui a été décrit, des graines et des vesces provenant de la germination de celles-ci, sous l'influence de la lumière. Les graines ne m'ont pas fourni la moindre trace d'asparagine; les plantes m'en ont, au contraire, fourni abondamment. Enfin j'ai soumis au même traitement des vesces récoltées à l'époque de la floraison et de la fructification; mais la liqueur, même très-concentrée, n'a pas fourni de cristaux; seulement, à une certaine époque de l'évaporation, il s'est formé un dépôt abondant d'un sel de chaux dont l'acide m'a paru nouveau. On peut donc conclure que les graines de vesces ne renferment pas d'asparagine, et que cette matière se développe dans l'acte de la germination, soit à la lumière, soit dans l'obscurité, pour disparaitre de nouveau à l'époque de la floraison de la plante.

« La production de l'asparagine dans l'obscurité prouve que cette matière n'emprunte pas ses éléments à l'atmosphère, comme cela arrive pour tant d'autres produits qui prennent naissance au sein des végétaux sous l'influence de la lumière. Il est donc probable qu'il existe dans les graines en question, une matière azotée (peut-être de la caséine) qui se transforme en asparagine et en d'autres produits pendant la germination.

« Guidé par ces vues, j'ai entrepris les recherches comparatives sur la composition des graines et des plantes qui en pro-

viennent à diverses époques de leur développement. Je ferai connaitre les résultats de mes expériences aussitôt qu'elles seront terminées; je publie pour le moment les principaux faits observés, pour prendre date.

« L'asparagine, lorsqu'elle n'est pas douée d'une pureté parfaite, ne tarde pas à s'alterer au sein de sa dissolution aqueuse; au bout de quelques jours, il s'établit dans la liqueur une espèce de fermentation qui entraine la décomposition totale de l'asparagine. La surface du liquide se couvre de moisissures et la liqueur exhale l'odeur insupportable des matières purulentes en décomposition. Le même mode d'altération se manifeste lorsqu'on ajoute à une dissolution d'asparagine pure une certaine quantité de jus extrait de la plante. Dans tous les cas, au bout de quelques jours la totalité de l'asparagine a disparu, et, chose remarquable! à sa place on trouve du succinate d'ammoniaque.

« Ce dernier fait m'a paru assez important pour être confirmé par l'analyse. J'ai préparé une nouvelle quantité de succinate de plomb; celui-ci, décomposé par l'hydrogène sulfuré, m'a donné une liqueur d'où j'ai extrait l'acide succinique, pur et cristallisé. L'analyse a donné:

	Trouvé		*Calculé*
	I.	II.	
Carbone	40,27	40,4	40,67
Hydrogène . . .	5,28	5,1	5,08
Oxygène	54,45	54,5	54,25

« Pour expliquer la transformation de l'asparagine en succinate d'ammoniaque, on pourrait supposer la préexistence de l'acide succinique dans l'asparagine et sa production par un dédoublement provoqué par la fermentation; mais cette manière de voir me parait peu probable. Je crois plutôt que l'asparagine cristallisée dont la formule ne diffère de celle du succinate d'ammoniaque que par 2 équivalents d'hydrogène, enlève cet hydrogène aux matières en putréfaction, en vertu d'une action analogue à la transformation de l'indigo bleu en indigo blanc sous

l'influence réductive des matières organiques, en putréfaction dans la cuve de pastel.

« J'espère, au surplus, résoudre cette question par des expériences directes ».

9° *Note sur quelques propriétés de l'asparagine.* (Extrait d'une lettre de M. Piria à M. Dumas) (vol. XXI, 1845, 15 septembre : pages 635-636).

« J'ai continué mes recherches sur l'asparagine et j'ai eu l'occasion de confirmer mes anciens résultats sur sa conversion en acide succinique. J'ai trouvé, en outre qu'elle déplace l'acide acétique de sa combinaison avec l'oxyde de cuivre, quand on le chauffe à la chaleur de l'ébullition avec une dissolution aqueuse d'acétate de cuivre. Il se forme alors un précipité cristallin de couleur bleu d'outre-mer qui renferme $C^8Az^2H^7CuO^6$. Par l'hydrogène sulfuré, on peut en séparer de nouveau l'asparagine jouissant de toutes ses propriétés.

« Voilà un fait plus important : l'asparagine et l'acide aspartique sont deux amides de l'acide malique. L'asparagine et l'acide aspartique sont à l'acide malique ce que l'oxamide et l'acide oxamique sont à l'acide oxalique. Si on double les formules de cette dernière série, on aura en effet :

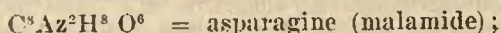
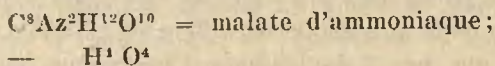
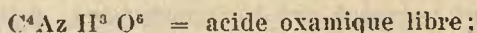
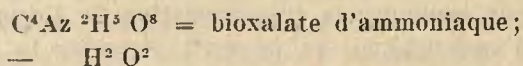
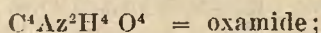
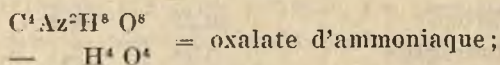
$C^4Az^2H^8O^8$ = oxalate d'ammoniaque;
$-\ H^4O^4$

$C^4Az^2H^4O^4$ = oxamide;

$C^4Az^2H^5O^8$ = bioxalate d'ammoniaque;
$-\ H^2O^2$

$C^4AzH^3O^6$ = acide oxamique libre;

$C^8Az^2H^{12}O^{10}$ = malate d'ammoniaque;
$-\ H^4O^4$

$C^8Az^2H^8O^6$ = asparagine (malamide);

$$
\begin{array}{ll}
C^8Az\,H^9\,O^{10} & = \text{bimalate d'ammoniaque;} \\
-\quad H^2\,O^2 & \\
\hline
C^8Az\,H^7\,O^8 & = \text{acide aspartique libre.}
\end{array}
$$

« L'acide aspartique, en effet, et l'asparagine se décomposent très-facilement, et à la température ordinaire, au contact de l'acide nitreux. Il se dégage de l'azote pur et il reste de l'acide malique dans la liqueur. L'acide très-déliquescent signalé par M. Liebig dans le traitement de l'asparagine ou de l'acide aspartique par l'acide chlorhydrique concentré, n'est autre chose que de l'acide aspartique retenant quelque trace d'acide chlorhydrique, ce qui le rend excessivement soluble et déliquescent.

« Je regrette de ne pouvoir vous annoncer en même temps la synthèse de l'asparagine, comme l'analogie avec l'oxamide semble l'indiquer; mais jusqu'ici je n'ai pu me procurer de l'acide malique, et j'attends la saison favorable pour en préparer.

« J'ai obtenu encore des produits remarquables avec l'urée: d'abord, une combinaison cristallisée avec le sublimé corrosif. Celle-ci donne avec la potasse un précipité blanc qui semble correspondre à l'amide, et, chose remarquable, il fait explosion quand on le chauffe, comme l'amidure de mercure ».

10°) *Mémoire sur quelques produits nouveaux obtenus par l'action du sulfite d'ammoniaque sur la nitronaphtaline* (par M. R. Piria) (vol. XXXI, 1850, pages 488-490).

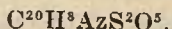
« L'auteur a reconnu que le sulfite d'ammoniaque agit énergiquement sur les substances organiques du type

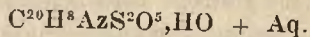
$$M - nH + n(AzO^4),$$

en donnant des produits nouveaux. Les acides nitrobenzoïque, carbazotique, nitranisique, nitrosalicylique, sont dans ce cas. L'auteur a particulièrement étudié l'action du sulfite d'ammoniaque sur la nitronaphtaline.

« Lorsqu'on chauffe ensemble une dissolution alcoolique de nitronaphtaline ($C^{20}H^7(AzO^4)$ et une dissolution très-concentrée de sulfite d'ammoniaque (en ayant soin de maintenir la liqueur neutre pendant toute la durée de l'ébullition) on donne naissance à deux nouveaux acides isomères que l'on obtient combinés avec l'ammoniaque.

« L'auteur donne à ces acides le nom d'acides naphtionique et thionaphtamique. La formule de ces acides, tels qu'ils existent dans les sels privés d'eau, est

$$C^{20}H^8AzS^2O^5.$$

L'acide naphtionique cristallisé est représenté par la formule

$$C^{20}H^8AzS^2O^5,HO + Aq.$$

« Il est blanc, presque insoluble dans l'eau froide et dans l'alcool, plus soluble dans l'eau bouillante, d'où il se dépose par le refroidissement sous forme de cristaux aciculaires d'un éclat satiné. Cet acide est assez énergique pour déplacer l'acide acétique de ses combinaisons, il est très-stable et n'est guère attaqué que par les oxydants énergiques. Ainsi l'acide chlorhydrique bouillant et l'acide sulfurique, à la température de 200 degrés, ne l'attaquent pas; l'acide nitrique bouillant l'attaque en le transformant en une matière résineuse brune.

« Les naphtionates sont tous solubles et cristallisent facilement. L'auteur rapporte les analyses des naphtionates de potasse, de soude et de chaux, et a déterminé les formes cristallines de ces deux derniers sels.

« Le naphtionate de potasse est anhydre.

« Ceux de soude et de chaux renferment 8 équivalents d'eau de cristallisation.

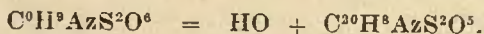
« *Acide thionaphtamique.* — Cet acide ne peut être obtenu à l'état libre, mais il forme des sels parfaitement définis qui ont été analysés. Voici quelques formules:

$C^{20}H^8AzS^2O^5,KO$ thionaphtamate de potasse;
$C^{20}H^8AzS^2O^5,BaO,3Aq$, thionaphtamate de baryte.

« Les thionaphtamates de potasse, soude et ammoniaque, sont solubles et cristallisent. Les autres s'obtiennent par double décomposition. Lorsqu'on essaye d'isoler l'acide thionaphtamique, il se défait en acide sulfurique et en naphtalidine (naphtalidame de Zinin $C^{20}H^{9}Az$). On obtient facilement et en abondance la naphtalidine en distillant un thionaphtamate.

« L'auteur signale une propriété de naphtalidine qui n'avait pas encore été indiquée; c'est sa conversion, sous l'influence du perchlorure de fer et de corps oxydants, en naphtaméine, substance nouvelle d'un beau bleu et qui rappelle l'orcine par quelques propriétés.

« En résumé, l'auteur conclut que, sous l'influence du sulfite d'ammoniaque, la nitronaphtaline se transforme en naphtalidine, come elle le ferait sous l'influence du sulfhydrate d'ammoniaque, avec cette différence que la naphtalidine naissante s'unit aux éléments de l'acide sulfurique pour former deux composés isomériques acides de la formule

$$C^{0}H^{9}AzS^{2}O^{6} = HO + C^{20}H^{8}AzS^{2}O^{5}.$$

« A ce point de vue, les acides naphtionique et thionaphtamique ont la plus grande analogie avec les acides formés par la réaction de l'acide sulfurique sur plusieurs matières organiques.

« Les deux acides en question présentent le même cas d'isomérie que les acides sulfovinique et iséthionique, avec cette différence qu'ils prennent naissance simultanément dans les mêmes circonstances et en quantité à peu prés égale.

« Toutes les tentatives faites pour transformer l'un de ces acides en son isomère ont échoué ».

LEZIONI

Sulle fermentazioni (*).

(Lezione prima)

Tra i fenomeni che si compiono nel vasto teatro della natura, quelli che maggiormente ci sorprendono, ed intorno ai quali maggiormente si esercita lo spirito indagatore del filosofo, sono senza dubbio le continue alterazioni che si verificano nelle proprietà sensibili dei corpi terrestri.

Alcune di tali alterazioni sono fugaci e passeggiere, e cessano non appena sia cessata la causa da cui sono prodotte. Così in un ambiente temperato, il ghiaccio si liquefà, e si converte in acqua. L'acqua dal suo canto riscaldata fino ad un certa temperatura, entra in ebollizione, trasformandosi in un fluido elastico ed invisibile come l'aria, che chiamasi *vapore*. Il ghiaccio, l'acqua ed il vapore sono tre modificazioni fisiche della stessa materia che presentano caratteri differentissimi; ma che si possono facilmente convertire l'una nell'altra. Difatti il vapore coll'abbassamento di temperatura, si converte nuovamente in acqua, e l'acqua più fortemente raffreddata, si trasforma in ghiaccio. Donde si deduce che le tre modificazioni dianzi accennate non possono esistere che nei limiti di temperatura che si richiedono a produrle, e che per conseguenza si trasformano l'una nell'altra, non appena abbia cessato d'agire la causa da cui hanno origine.

La chimica non tien conto di queste alterazioni passeggiere: ma invece esamina accuratamente le alterazioni durevoli e permanenti, che i corpi possono subire, e che si chiamano *metamorfosi*.

(*) Due lezioni dette il 4 e l'11 aprile 1864 nell'anfiteatro di Chimica della R. Università di Torino.

La causa di coteste metamorfosi è una forza, di cui s'ignora l'essenza, e che i chimici chiamano *affinità*. L'effetto immediato di cotesta forza è una specie di attrazione che si stabilisce tra le particelle materiali, quando queste si trovano a contatto le une delle altre, o almeno a distanze impercettibili.

Ma quest'attrazione che per molto tempo si credè, a torto, esercitarsi esclusivamente tra particelle di natura diversa, spessissime volte spiega la sua azione tra particelle della stessa specie, cioè tra corpi della stessa natura. Eccovi qui due corpi differentissimi pe' loro caratteri, e per i fenomeni a cui ciascuno di essi dà origine; l'uno si chiama *mercurio,* metallo liquido all'ordinaria temperatura, risplendente come l'argento, pesantissimo, talchè una palla di ferro vi galleggia alla superficie, come fa il sughero nell'acqua, che raffreddato a 40 gradi sotto 0°, divien solido, ed allora presenta il colore, l'aspetto e la malleabilità dello stagno; che scaldato a 350° si riduce in un fluido elastico trasparente ed invisibile, come l'aria ,od il vapor d'acqua. Eccovi qui dall'altra parte un corpo solido cristallizzato, che si chiama *iodo,* il quale si discioglie nello spirito di vino, nell'etere ed in altri liquidi, che riscaldato si converte, come qui vedete, in un vapore di vaghissimo colore paonazzo, d'onde trasse il suo nome; che mescolato con una soluzione d'amido, produce un liquido fortemente colorato in azzurro, come nell'esperienza che metto sotto i vostri occhi.

Ora io mescolo questo iodo e questo mercurio, anzi per meglio favorirne il contatto, li trituro insieme in un mortaio di porcellana. Esaminate ora il miscuglio dei due corpi, che prima vi ho mostrato separatamente: voi non trovate più nè l'iodo, nè il mercurio; ma in vece di essi una polvere rossa, che ha caratteri differentissimi da quelli dei suoi componenti. Questo fenomeno, che ho prodotto innanzi a voi, si chiama da' chimici *combinazione,* e la causa da cui dipende si ritiene essere l'attrazione che hanno le particelle dell'iodo per le particelle del mercurio, e che vi ho già detto chiamarsi affinità.

Eccovi qui dall'altra parte un fenomeno di un ordine totalmente diverso, il quale sembra a prima vista dovuto a una causa diametralmente opposta; ma che pur nondimeno un esame più attento ci fa riconoscere dipendere dalla stessa causa.

In questa boccettina di vetro vedete una polvere di color bruno, la quale è un composto chimico di due corpi diversi: l'uno è l'argento che tutti conoscete, l'altro l'ossigeno, che fa parte dell'aria che noi respiriamo, e senza del quale nessun animale potrebbe vivere, nessuna combustione potrebbe aver luogo alla superficie della terra. Io riscaldo questa polvere, che si chiama in chimica *ossido d'argento,* e dopo qualche minuto la vedrete cambiare interamente di aspetto. Nel piccolo crogiuolo di porcellana del quale ho dovuto servirmi per riscaldarla, invece della polvere bruna che vi ho messo, voi trovate un residuo bianco, metallico, il quale non è altra cosa che argento purissimo. L'ossigeno, che prima trovavasi combinato coll'argento, per l'azione del calore si è svolto, e si è disperso nell'atmosfera. I chimici chiamano questo fenomeno *decomposizione;* ma anche in questo caso la metamorfosi è determinata da quella stessa causa che produce la combinazione. Difatti nel primo esempio che vi ho mostrato, gli atomi del mercurio attiravano quelli dell'iodo; nel secondo gli atomi dell'argento si uniscono a quelli dell'argento, e quelli dell'ossigeno si uniscono agli atomi dello stesso ossigeno, per formare atomi complessi, ossia aggregati di atomi, che i chimici chiamano *molecole.* Secondo questo modo di vedere, l'argento e l'ossigeno sono corpi composti non meno che l'ioduro di mercurio; colla sola differenza che il secondo contiene particelle di specie diversa, cioè d'iodo e di mercurio, mentre invece i primi contengono particelle della stessa specie.

Riassumendo adunque quanto ho avuto l'onore di esporvi, i fenomeni chimici si annunziano a noi con una alterazione più o meno profonda nei caratteri dei corpi che vi partecipano; ma coteste alterazioni sono durevoli e permanenti, e persistono anche quando ha cessato di agire la causa da cui hanno avuto origine. Esse hanno luogo per l'azione di una causa che si chiama affinità, il cui effetto immediato è l'attrazione scambievole delle particelle materiali onde i corpi sono formati; sia che queste particelle sono della stessa natura, sia che sono di natura diversa. Tali fenomeni inoltre non si producono che a contatto, o almeno a distanze così piccole, che sono per noi assolutamente impercettibili.

Intanto per corpi non dovete intendere soltanto quelli che si

possono vedere e toccare, come quelli di cui abbiamo ragionato finora. Vi ha dei corpi che sono invisibili ed intangibili, dei corpi che non agiscono sopra i nostri sensi, e della cui esistenza non saremmo avvertiti, se ci limitassimo alla pura osservazione, senza invocare l'esperienza, la quale si compone di diverse osservazioni fatte in condizioni diverse, e coordinate ad uno scopo comune.

Voi vedete dinanzi a voi tre bocce di vetro, le quali apparentemente sono vuote, o almeno sembrano nulla contenere che diversifichi dall'aria comune. Pure mi sarà facile dimostrarvi che in queste tre bocce vi è qualche cosa di materiale che differisce totalmente dall'aria, e che il contenuto dell'una differisce dal contenuto delle altre.

Eccovi dall'altra parte un tubo cilindrico di cristallo aperto alla parte superiore, e però comunicante coll'aria, e pieno esso stesso di quest'aria.

Io immergo nel detto tubo un lume acceso, e, come è ben naturale, questo lume continua a bruciare, come farebbe nell'aria libera. Poi verso nello stesso tubo il corpo invisibile che è contenuto in questa boccia di vetro. Voi non vedete cosa alcuna passare dall'un vaso nell'altro; ma se io ripeto l'esperienza che ho fatta poc'anzi, vedrete che quel lume il quale continuava a bruciare fino al fondo del tubo, ora si estingue, ed io posso ripetere moltissime volte la stessa esperienza, e sempre collo stesso risultato. Se qualche dubbio potesse rimanere ancora nella vostra mente, io potrei mostrarvi che un piccolo animale, il quale continuerebbe a vivere nel tubo finchè vi è dell'aria indispensabile alla sua respirazione, perisce quando nel tubo io verso questo tale corpo, il quale è incapace ad alimentare tanto la combustione, quanto la vita. Ma mi limito a mostrarvi un altro carattere, il quale vi dimostra quanto questo corpo differisce dall'aria, colla quale a primo aspetto avreste potuto confonderlo. Io verso nel tubo che lo contiene dell'acqua di calce, cioè una soluzione di calce nell'acqua. Questo liquido resta trasparente in contatto dell'aria, almeno per un certo tempo; ma in contatto del nuovo corpo s'intorbida, e poscia lascia depositare in fondo del liquido una polvere bianca, cioè del carbonato di calce.

Il corpo che ci ha servito per fare queste semplicissime espe-

rienze chiamasi *acido carbonico;* quello stesso che fa spumeggiare la birra, lo champagne e le altre bevande così dette gassose.

Esso è in quello stato che in chimica ed in fisica si chiama *stato aeriforme*, cioè simile all'aria, o come più spesso suol dirsi, un *gas*, parola derivata dal tedesco *geist* che significa *spirito*. La ragione per cui si può travasare da un recipiente in un altro, è che esso è più pesante dell'aria, e per conseguenza va ad occupare la parte inferiore del vaso, scacciandone l'aria che è più leggiera, come appunto avverrebbe se in un tubo pieno d'olio io versassi dell'acqua, la quale cadrebbe in fondo del tubo, spostando l'olio soprastante, che si riverserebbe dall'apertura del tubo stesso.

In quest'altra boccia, tutto che invisibile ed intangibile, esiste un altro gas diverso dall'aria e diverso dall'acido carbonico che abbiamo esaminato. Ma all'opposto dell'acido carbonico, esso è molto più leggero dell'aria atmosferica, per modo che si richiedono 14 litri e $^1/_2$ di questo gas, che si chiama *idrogeno,* per formare il peso di un solo litro d'aria. Esaminiamo quali fenomeni l'idrogeno produce in contatto di un lume acceso, e vi convincerete che esso si conduce in modo affatto diverso dall'aria e dall'acido carbonico. L'idrogeno in tal caso si accende e brucia esso stesso; ma con fiamma pallida ed appena visibile; ed io posso spostare l'aria da un tubo e mettere l'idrogeno in sua vece, come ho fatto dianzi per l'acido carbonico; ma è necessario che in tal caso io inverta le condizioni dell'esperienza. Così, invece di mettere l'aria al disotto ed il gas al disopra farò l'inverso. Eccovi due tubi presso a poco di egual capacità, e pieni l'uno d'aria, l'altro di gas idrogeno; li metto in comunicazione, facendo combaciare le loro aperture, in modo che l'aria resti al disopra e l'idrogeno al disotto; lascio qualche istante i due gas in tali condizioni, poscia tolgo il tubo superiore che prima era pieno d'aria, ed esplorando con un lume acceso, lo trovo pieno di gas idrogeno. E viceversa immergendo questo lume nel tubo inferiore che era pieno d'idrogeno, lo trovo contenere dell'aria.

Eccovi una terza boccia piena di un altro gas che si chiama *ossigeno*. Quest'ossigeno non dà indizio della sua esistenza, nè alla vista nè al tatto; pure se immergo nel vaso che lo contiene un lume acceso, esso vi brucerà con energia incomparabilmente

superiore a quella con cui brucia nell'aria. Anzi potrete farvi un'idea della intensità con cui questo gas alimenta la combustione dei corpi, osservando che esso è capace di riaccendere un lume appena spento. Così si possono far bruciare nell'ossigeno dei corpi combustibili, come un fil di ferro che nell'aria resterebbe inerte. I fenomeni luminosi e calorifici che hanno luogo in tali condizioni sorpassano di gran lunga quelli che si producono nell'aria. Voi vedete di fatti che il ferro bruciando nell'ossigeno si fonde, ed i globuli fusi che si staccano dal ferro, dopo aver traversato uno strato di più centimetri d'acqua, ed essersi per conseguenza notabilmente raffreddati, conservano nondimeno un grado di calore sufficiente a fondere il vetro della boccia, nella quale dopo l'esperienza si trovano impiantati. L'insieme di questi fenomeni non può lasciare alcun dubbio nella vostra mente circa l'esistenza di corpi i quali, sebbene non cadano sotto i sensi, sono capaci di dar luogo a fenomeni di combinazione e di decomposizione.

E nel mostrarvi l'esistenza di tali corpi, ho scelto espressamente l'ossigeno, l'idrogeno e l'acido carbonico, come quelli che vedremo tra poco figurare tra gli agenti e fra i prodotti delle diverse fermentazioni, di cui ho divisato parlarvi.

Questi corpi, appunto perchè invisibili, sfuggirono alle investigazioni degli antichi, i quali non potendosi render conto di certe trasformazioni che si operano per l'influenza dei medesimi, ammisero che i corpi potessero trasmutarsi gli uni negli altri. Di qui ebbe origine la speranza non mai avverata di trasmutare i metalli comuni in oro, e nacque la chimera dell'alchimia, che è in un certo modo l'epoca mitologica della scienza.

Oltre ai fenomeni di combinazione e di decomposizione dipendenti dall'affinità, e di cui finora vi ho parlato, se ne conoscono degli altri, relativamente poco numerosi, i quali si manifestano nei corpi del regno organico, e non dipendono dalla stessa causa. Questi fenomeni, conosciuti da tempo antichissimo col nome di *fermentazioni,* restarono sino a questi ultimi tempi avvolti nel più profondo mistero, ed è in questi ultimi tempi soltanto che lo sguardo indagatore del chimico è pervenuto a svelare alcune delle cause da cui dipendono.

Non credo utile cominciare dal definire la fermentazione, nè

enumerare quante e quali fermentazioni convenga ammettere. Sono numerosissime quelle che già si conoscono, e molte altre se ne intravedono. D'altra parte nello stato presente della scienza sarebbe difficile ricondurle tutte ad una causa unica. Esamineremo per conseguenza le principali, e dopo questo esame, cercherò di trarne quelle conclusioni generali che è permesso di formulare colle cognizioni che fin oggi abbiamo acquistate.

Per ora mi limito a dirvi che i diversi fenomeni conosciuti col nome di fermentazioni hanno questo carattere comune, che le combinazioni e le decomposizioni per essere operate non si possono ascrivere alla stessa causa che dà origine alle combinazioni ed alle decomposizioni ordinarie della chimica, cioè all'affinità; ma si operano sotto l'influenza di certi agenti conosciuti col nome di *fermenti,* i quali colla sola loro presenza operano in modo che un dato corpo di composizione complessa si scinde in altri d'una composizione più semplice, o inversamente determina la combinazione di due corpi, senza che tanto nell'uno quanto nell'altro caso il fermento adoperato si combini coi prodotti della fermentazione.

Tra le fermentazioni, quella che meglio è stata studiata, e che senza dubbio fu conosciuta molto prima delle altre, è quella per cui alcuni succhi vegetali, come p. e. quello dell'uva, delle mele, delle pere, delle barbabietole, delle ciliegie, lasciati a se stessi, si convertono in liquidi spiritosi, quali sono il vino, il sidro ed altri. Questo fenomeno è conosciuto col nome di *fermentazione alcoolica,* perchè il corpo che si genera in tutti questi liquidi è lo spirito di vino, detto comunemente *alcole* con nome derivato dall'arabo.

La birra è anch'essa una bevanda alcolica prodotta colla fermentazione dell'orzo. I Tartari fanno uso di un liquore ottenuto facendo fermentare il latte delle cavalle, ed alcuni popoli del nord impiegano come bevanda un liquido alcolico che preparano colla fermentazione di certi funghi velenosi. Tutti questi liquidi fermentati esercitano presso a poco la stessa azione fisiologica sull'economia animale, accelerando le funzioni organiche, e producendo un certo grado di ebrezza dovuta all'alcole che vi è contenuto.

I succhi vegetabili, che per mezzo della fermentazione si con-

vertono in liquidi alcolici, contengono sostanze differentissime. Quindi l'esame del fenomeno presenterebbe difficoltà quasi insormontabili, se prendessimo ad esaminarlo nei liquidi stessi in cui per l'ordinario si manifesta. Converrà per conseguenza cominciare dallo stabilire quali delle sostanze contenute in detti liquidi sono essenziali alla produzione del fenomeno, quali accessorie. Converrà in una parola procedere per eliminazione, e variare le condizioni dell'esperienza, adottando lo stesso metodo che s'impiega nelle ricerche chimiche di altra natura, e che è stato così fecondo di utili risultati.

È necessario prima di tutto osservare che i liquidi naturali, i quali, esposti all'aria, subiscono la fermentazione alcolica, hanno tutti un sapor dolce dipendente dallo zucchero che vi è contenuto, e che viceversa non vi ha esempio di fermentazione alcolica, la quale si manifesti in liquidi non zuccherini. Quindi possiamo ritenere che lo zucchero è uno degli elementi indispensabili della fermentazione alcolica; ma il solo zucchero non basta. Ed invero se lasciate all'aria una soluzione di zucchero nell'acqua, qualunque siano le condizioni di tempo e di temperatura, non vedrete mai prodursi fermentazione.

Ma quali sono i corpi che colla presenza provocano la decomposizione dello zucchero? Sembra a primo aspetto che le sostanze più diverse possano adempiere a tale ufficio. Così se alla soluzione zuccherina mescolate del sangue, del latte, della carne, della gelatina, o semplicemente un succo vegetabile estratto dalle piante più diverse, vedrete dopo un tempo più o meno lungo, e variabile colla temperatura dell'ambiente, stabilirsi il noto fenomeno della fermentazione alcolica e lo zucchero convertirsi a poco a poco in alcole. Ora tutte le sostanze che ho enumerate appartengono alla categoria di quelle che compongono l'organismo animale, che fanno parte delle sostanze alimentari, e che dal lato della composizione, risultano formate di ossigeno, idrogeno, carbonio, azoto con qualche traccia di zolfo e di fosforo. Per brevità le indicheremo da ora in avanti col nome di *materie albuminoidi*. Queste stesse materie albuminoidi unitamente allo zucchero sono contenute nell'uva, nelle mele, nelle pere, nella ciliege, nel ribes, da cui, siccome vi ho già detto, si possono estrarre dei succhi fermentisci-

bili. Pare da ciò potersi trarre la conseguenza che lo zucchero e le materie albuminoidi siano i soli agenti indispensabili alla fermentazione alcolica. Pure se osservate che i detti succhi non fermentano finchè sono rinchiusi nelle cellule vegetabili in cui sono naturalmente contenuti, non tarderete a persuadervi che la presenza dell'aria atmosferica dev'essere riguardata come una condizione non meno indispensabile alla produzione del fenomeno. Del resto un'esperienza già molto antica di Gay Lussac basta a togliere ogni dubbio a tale riguardo.

Questo chimico introdusse sotto il mercurio dei grani d'uva interi, scacciandone tutta l'aria che aderiva alla loro superficie, e li fece passare in una campanina di vetro piena pure essa di mercurio, di guisa che, essendo i grani d'uva molto più leggeri del mercurio, si raccolsero alla sommità della campanina. Dall'altra parte per mezzo di una bacchettina di vetro introdotta nel mercurio potè schiacciare i grani d'uva fuori del contatto dell'aria. Il succo spremuto, nonostante che rimanesse in tali condizioni per più settimane, non diede il menomo indizio di fermentazione; ma appena una bolla d'aria fu introdotta nella campanina, e venne in contatto del succo vegetabile, la fermentazione non tardò a manifestarsi, e con essa tutti i fenomeni che l'accompagnano.

Da questa esperienza adunque, e da altre più convincenti che avrò l'occasione di mostrarvi, possiamo dedurre la conseguenza che la presenza simultanea dello zucchero, delle materie albuminoidi e dell'aria atmosferica sono tre condizioni indispensabili perchè la fermentazione alcolica possa aver luogo.

Ci resta ora ad esaminare in qual misura questi tre corpi vi concorrono, e quali alterazioni essi stessi subiscono pria di dar luogo alla fermentazione propriamente detta.

Allorquando una soluzione zuccherina mista a materie albuminoidi, latte, carne, sangue, ecc., vien lasciata all'aria libera, dopo un certo tempo il liquido s'intorbida, manifesta indizi di acidità, e dà luogo ad una specie di ebollizione o effervescenza dovuta allo sprigionamento di un gas, il quale raccolto ed esaminato, presenta tutti i caratteri che abbiamo riconoscuiti nell'acido carbonico. Nel tempo stesso il sapore zuccherino del liquido di-

minuisce. Quando l'effervescenza è cessata, non vi rimane più zucchero, ed il prodotto manifesta un odore ed un sapore alcolico. Inoltre sottoponendo il liquido alla distillazione, se ne ritrae dell'alcole. La temperatura più favorevole alla produzione di questi fenomeni è quella di 20 a 25 gradi. Oltre questi limiti essi procedono con minore energia, e cessano del tutto a temperature superiori a 50°, od inferiori a 0°.

Una circostanza che merita d'essere notata, è che la fermentazione non comincia a manifestarsi, che quando il liquido s'intorbida, per modo che l'uno di questi fenomeni è inseparabile dall'altro. A misura che la fermentazione progredisce, cresce l'intorbidamento, e quando è cessata, la materia che turbava la trasparenza del liquido si trova riunita al fondo del vaso in forma di deposito di color giallognolo, di odore acido, insipida ed insolubile in quasi tutti i liquidi. Questa materia prodotta durante la fermentazione dello zucchero è quella che porta il nome di lievito o di fermento, ed è l'agente immediato che colla sua semplice presenza provoca la decomposizione dello zucchero in alcole ed in acido carbonico. Dal lato della composizione il fermento è composto di ossigeno, idrogeno, carbonio ed azoto, con qualche traccia di zolfo, di fosforo e di sali minerali, che sono per la massima parte dei fosfati.

Triturando il fermento con acqua, e filtrando il miscuglio, si ottiene un liquido contenente una materia disciolta, mentre il fermento stesso rimane al disopra del filtro. Il fermento per conseguenza si compone di due parti, l'una solubile, l'altra insolubile nell'acqua, le quali nell'atto della fermentazione compiono due uffici diversi, siccome tra poco avrò l'occasione di dimostrarvi.

Guardando il fermento per mezzo del microscopio, lo si trova formato di globuli sferoidali, di cui i più grossi hanno un diametro di $^1/_{150}$ di millimetro, i più piccoli di $^1/_{400}$, in media il loro diametro è di $^1/_{200}$ di millimetro. Questi globuli sono delle vere cellule, che nel loro interno contengono altre cellule più piccole nel numero di 3 a 5. Osservati nel liquido stesso in cui ha luogo la fermentazione, si vedono i globuli interni portarsi verso la superficie, o per dir meglio verso la parete della cellula, e formarvi dei bernoccoli o protuberanze, che vanno mano mano crescendo

di volume, e finalmente si vede formarsi un altro globulo simile al primo, che dopo essere restato per qualche tempo aderente, si distacca, acquista un'esistenza sua propria, e dà origine agli stessi fenomeni che si osservano nella cellula madre. Si è veduto inoltre che un solo globulo può generarne altri 6 ed anche 8. Il fermento per conseguenza è un essere organizzato, una pianta crittogama del genere *micoderma*, una specie di *torula*, che si propaga per gemme, e che ha ricevuto dai naturalisti il nome di *torula cerevisiae*.

Questa pianta microscopica vive adunque e si moltiplica nei liquidi che fermentano, anzi la fermentazione stessa non è che una funzione fisiologica indispensabile alla vita di questo essere. Lo zucchero si trasforma nel suo organismo in alcole ed in acido carbonico, come negli animali superiori gli alimenti si convertono in acqua, in acido carbonico ed in ammoniaca.

Un fatto singolare è che qualunque sia la materia albuminoide messa in contatto dello zucchero, il fermento che ne risulta possiede la stessa composizione, la stessa forma globulare, gli stessi caratteri, ed opera sullo zucchero allo stesso modo.

Per molto tempo i chimici assimilarono il fenomeno della fermentazione, e l'azione che il fermento spiega sullo zucchero, a quella di alcuni corpi minerali, i quali producono combinazioni e decomposizioni chimiche per la loro semplice presenza, e senza combinarsi e decomporsi essi stessi. Uno di questi esempi ci offre il platino, il quale si può ottenere in polvere nera impalpabile simile al nero di fumo, e privo affatto di apparenza metallica; in tale stato porta il nome di *nero di platino*. Eccovi qui un miscuglio di gas idrogeno e gas ossigeno, i quali tuttochè dotati di grande affinità l'uno per l'altro, possono rimanere in contatto senza combinarsi fra di loro. Se in questo miscuglio io introduco una quantità piccolissima di nero di platino, vedrete aver luogo immediatamente la combinazione accompagnata da uno scoppio violento; e se invece di fare l'esperienza in un tubo aperto, io l'avessi effettuata in un apparecchio chiuso, che mi avesse permesso di raccogliere ed esaminare il prodotto, avreste veduto condensarsi dell'acqua nascente dalla combinazione chimica dell'idrogeno coll'ossigeno. In questa esperienza adunque

il platino colla sola sua presenza ha determinato la combinazione dei due gas, ed intanto il platino adoperato non ha subìta la menoma alterazione, talchè potrebbe riprodurre lo stesso fenomeno le cento e le mille volte. Avete in ciò un esempio di combinazione prodotta da corpi che non operano per la loro affinità.

Vi citerò ora un esempio di decomposizione appartenente alla stessa classe di fenomeni.

Il liquido che vedete in questo tubo porta in chimica il nome di *acqua ossigenata,* perchè difatti può riguardarsi come una combinazione di acqua e di ossigeno, o se meglio vi piace, come una combinazione d'idrogeno con una quantità di ossigeno maggiore di quella che si richiede a convertire l'idrogeno in acqua. Se nell'acqua ossigenata io fo cadere un po' di questo nero di platino, o meglio, di quest'altro corpo che i chimici chiamano *perossido di manganese,* vedrete in ambi i casi l'acqua ossigenata decomporsi rapidamente in acqua, ed in ossigeno che si sviluppa allo stato gassoso. Un lume di fresco spento che io riaccendo per mezzo di questo gas, non può lasciarvi dubbio sulla sua natura. Intanto in questo caso come nel primo, il nero di platino ed il perossido di manganese adoperati rimangono dopo l'esperienza quali erano prima, senza aver nulla perduto della loro energia, di guisa che potrebbero indefinitivamente riprodurre la stessa decomposizione sopra altre quantità di acqua ossigenata.

Berzelius attribuì questi fenomeni e le fermentazioni stesse ad una causa estranea all'affinità, all'azione di una forza *sui generis*, che chiamò *forza catalitica.* Ma è evidente che con ciò egli non fece che creare un nome, sicchè la quistione rimaneva nello stesso stato di prima; e restava sempre da spiegare in che cosa consiste questa forza diversa dall'affinità, comunque voglia chiamarsi.

La trasformazione dello zucchero in alcole ed in acido carbonico in contatto del fermento è un fenomeno vitale, o se vuolsi, un fenomeno chimico, ma che per aver luogo esige certe condizioni, le quali non si verificano che nell'organismo microscopico del micoderma che costituisce il fermento. La vita di questo essere è indispensabile alla produzione del fenomeno, e tutti gli agenti che fanno cessare questa vita, che operano su quei piccoli organismi come veleni, fanno cessare in pari tempo la fermentazione.

Vedete sotto i vostri occhi varie fermentazioni in piena attività: solamente il liquido fermentante invece di essere contenuto in un vaso aperto comunicante liberamente coll'aria atmosferica, è rinchiuso in un pallone di vetro munito di un tubo doppiamente ricurvo, per mezzo del quale si può raccogliere in campanine di vetro il gas che si sviluppa, ed esaminarlo. Vedete prima di tutto come immergendo un lume acceso in queste campanine, il lume si estingue immediatamente; e se io agito il gas in contatto dell'acqua di calce, questo liquido s'intorbida, siccome vi ho mostrato aver luogo coll'acido carbonico. Dall'altra parte se in questi liquidi fermentanti io verso nell'uno della creosota, nell'altro dell'olio di trementina, in un altro dell'acetato di rame, in un quarto del sublimato corrosivo, tutte le fermentazioni si sospendono, cessa l'effervescenza dovuta allo sviluppo dell'acido carbonico, ed il fermento divenuto materia inerte, è incapace di eccitare nuove fermentazioni. Lo stesso avverrebbe se io riscaldassi i detti liquidi fino a 100 gradi, se v'introducessi degli acidi energici, come l'acido solforico, l'acido nitrico, l'acido idroclorico ecc. Invece l'arsenico bianco, ed i sali di stricnina che sono dei veleni così potenti rispetto agli animali, non hanno azione alcuna sui vegetabili, e per conseguenza nemmeno sul fermento alcolico.

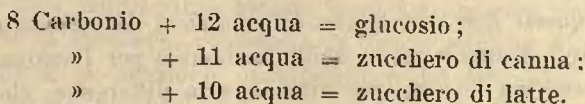
Abbiamo veduto che il fermento contiene una parte insolubile nell'acqua, cioè il fungo microscopico che i naturalisti chiamano *torula cerevisiæ,* ed una parte solubile, che può riguardarsi come un prodotto di secrezione del primo. Quale di queste due parti costituisce l'agente della fermentazione alcolica? Un'esperienza semplicissima, fatta dal Mitscherlich parecchi anni fa, ci darà immediatamente la soluzione di tale quesito. Immergete in una soluzione zuccherina un tubo di vetro aperto da ambe le parti, per esempio un tubo ordinario da lume; chiudete l'apertura inferiore del tubo con un diaframma poroso, come p. e. un pezzo di carta da filtro, mettete dentro il tubo del lievito di birra, e lasciate che la soluzione di zucchero, facendosi strada a traverso i pori della carta, venga in contatto del lievito, come nell'esperienza che avete sotto gli occhi. Tutta la parte solida del fermento rimane nel tubo al disopra della carta, mentre invece nulla impedisce che la parte solubile possa passare nella soluzione sotto-

posta. Ora è chiaro che se la parte solubile del fermento fosse l'agente della fermentazione, vedreste l'effervescenza e gli altri indizi di questo fenomeno manifestarsi al di dentro e al di fuori del tubo stesso. Ma voi invece vedete che la fermentazione ha luogo soltanto dentro il tubo, cioè in contatto del fermento solido; convien dunque conchiudere che in quest'ultimo soltanto risiede la causa efficiente della fermentazione, il che vi dimostra sempre più che la fermentazione ha luogo per l'azione vitale di un essere organizzato.

Vi ho parlato finora del fermento, cioè dell'agente che prova la fermentazione; permettete ora che io aggiunga qualche cosa intorno alla natura degli zuccheri che la subiscono. Si conoscono in chimica diverse specie di zucchero che differiscono per i caratteri, per la composizione e per l'origine. Considerati dal lato della composizione sono formati da ossigeno, idrogeno, e carbonio in varia proporzione; ma hanno questo di comune che, astrazion fatta dal carbonio, l'ossigeno e l'idrogeno vi sono contenuti nello stesso rapporto, cioè la quantità di ossigeno in peso è 8 volte maggiore di quella dell'idrogeno. Ora questo stesso rapporto si trova tra l'ossigeno e l'idrogeno contenuti nell'acqua, per modo che se noi potessimo combinare chimicamente il carbonio con l'acqua, faremmo lo zucchero artificiale. Il chimico non è ancora pervenuto ad effettuare questa sintesi; ma può peraltro con certe specie di zucchero combinare una data quantità di acqua, e trasformarle in zucchero di altra specie.

Le specie più comuni di zucchero sono: quello di canna, che si estrae dalla canna da zucchero, o dalla barbabietola; lo zucchero di latte, che si ottiene concentrando il siero del latte dopo l'estrazione del formaggio; lo zucchero d'uva che si trova nell'uva: e lo zucchero incristallizzabile o intervertito che si rinviene in molte frutta, e che si ottiene artificialmente per l'azione degli acidi e di certi altri corpi sullo zucchero di canna. Lo zucchero d'uva e quello incristallizzabile contengono esattamente le stesse proporzioni di ossigeno, d'idrogeno e di carbonio, di guisa che si riguardano piuttosto come due varietà d'una stessa specie detta *glucosio*, che come due specie diverse. Ed invero lo zucchero intervertito passa spontaneamente allo stato cristallizzato per la sola azione del tempo, massime se vi concorre l'azione della luce solare.

Partendo da siffatte considerazioni, potrete formarvi una idea esatta sulle relazioni esistenti fra i diversi zuccheri, e sulla possibilità di convertire una specie nell'altra, rappresentandovi nel seguente modo la loro composizione:

8 Carbonio + 12 acqua = glucosio;
» + 11 acqua = zucchero di canna;
» + 10 acqua = zucchero di latte.

Supponete cioè che con 8 parti in peso, p. e. con 8 grammi di carbonio si vadano a combinare l'idrogeno e l'ossigeno contenuti in 12 grammi d'acqua, avrete il glucosio.

Ammettete invece che questi stessi 8 grammi di carbonio si combinino coll'idrogeno e coll'ossigeno di 11 grammi d'acqua, il corpo che nascerà da tale unione sarà lo zucchero di canna.

Immaginate finalmente che la combinazione abbia luogo tra 8 grammi di carbonio ed i componenti di 10 grammi d'acqua, ne risulterà lo zucchero di latte.

Se per conseguenza lo zucchero di canna si assimila $^1/_{11}$ e lo zucchero di latte $^2/_{10}$ della quantità d'acqua che rispettivamente contengono, l'uno e l'altro si convertiranno in glucosio.

Questi zuccheri differiscono per l'aspetto esterno e per molte altre proprietà; ma nel breve tempo che ancora mi rimane, mi sarebbe impossibile descrivere coteste differenze, e molto meno dimostrarle per mezzo di esperienze appropriate. Tuttavia non posso astenermi dal mostrarvene almeno una, e sceglierò la più caratteristica.

Ecco qui un liquido di colore azzurro, preparato disciogliendo il tartrato di rame in una soluzione di potassa caustica. In contatto di questo liquido io metto dall'una parte una soluzione di zucchero di canna, dall'altra una soluzione di glucosio, impiegando, sia la varietà cristallizzabile, sia l'incristallizzabile; poi riscaldo i due tubi esattamente nelle stesse condizioni, immergendoli in un bagno comune di acqua bollente. Dopo pochi istanti ritraendo i tubi del bagno, osservate, che mentre lo zucchero di canna non ha subìta variazione alcuna, invece il liquido che conteneva il glucosio ha interamente perduto il colore azzurro pri-

mitivo, per dare origine ad un deposito di color giallo ranciato, che contiene tutto il rame che prima era disciolto nel liquido. Noi potremo adunque con questa semplicissima esperienza sempre riconoscere se un liquido zuccherino contiene zucchero dell'una o dell'altra specie.

Tutti questi zuccheri hanno la proprietà di fermentare, cioè di convertirsi in alcole ed in acido carbonico per l'azione del lievito di birra; ma si nota per altro questa differenza, che le due varietà di glucosio subiscono direttamente la fermentazione, senza alcuna alterazione preliminare, mentre invece lo zucchero di canna e quello di latte, prima di trasformarsi in alcole ed in acido carbonico, si convertono in glucosio incristallizzabile. Così se mettete del lievito di birra in una soluzione delle due prime specie di zucchero, e poi cominciata che sia la fermentazione, impedite che essa continui, introducendo nel liquido fermentante qualche goccia di essenza di trementina o di creosoto, non troverete più la specie di zucchero adoperata; ma in sua vece quello incristallizzabile. Questa esperienza vi dimostra che il solo glucosio può subire la fermentazione alcolica, e che se gli altri zuccheri danno luogo allo stesso fenomeno, ciò avviene soltanto perchè prima si convertono in glucosio. Esaminiamo intanto, sempre colla scorta dell'esperienza, qual è il corpo che opera cotesta metamorfosi.

Il vegetabile microscopico che costituisce il fermento alcolico segrega una materia liquida particolare, che abbiamo veduto essere la parte solubile del fermento. Quest'ultima, sebbene estranea alla fermentazione propriamente detta, esercita ciò nondimeno un'azione molto importante sullo zucchero, azione che in un certo modo costituisce uno stadio preparatorio alla fermentazione che va ad aver luogo, e consiste nel convertire lo zucchero di canna o di latte in zucchero incristallizzabile. Profittando dell'azione caratteristica che il tartrato di rame spiega sulle sostanze zuccherine di diversa natura, io posso darvi immediatamente una dimostrazione per quanto semplice, altrettanto rigorosa di tale metamorfosi.

A tal fine introduco in questi due tubicini di vetro una soluzione di zucchero di canna perfettamente puro. Poi all'uno dei due aggiungo un po' di questa soluzione che contiene la parte

solubile del fermento, e per meglio favorire la reazione, riscaldo i due tubi in un bagno d'acqua tiepida ad una temperatura di 40 o 50 gradi: vedrete che dopo l'intervallo di pochi minuti, versando nell'uno e nell'altro una soluzione di tartrato di rame nella potassa caustica, e poscia riscaldando, quello che contenea il solo zucchero non manifesterà alcuna reazione; mentre invece quello che, oltre lo zucchero, conteneva la parte solubile del fermento, vi presenterà la reazione caratteristica del glucosio, e siccome tanto nell'uno, quanto nell'altro tubo avevamo introdotto dello zucchero di canna, se ne deduce che l'azione del fermento solubile lo ha convertito in glucosio. Quanto poi a conoscere quale delle due varietà di glucosio si forma in tali condizioni, converrebbe assoggettare il prodotto ad altre esperienze, che non potrei condurre a termine nel breve intervallo che ancor mi rimane. Potete per altro ritenere come cosa ben dimostrata, che lo zucchero prodotto in tali condizioni è la varietà incristallizzabile, detto altrimenti zucchero intervertito.

100 Parti in peso di questo glucosio ben secco, decomponendosi per l'azione del fermento, producono 51 p. di alcole, e 49 di acido carbonico, cioè presso a poco parti eguali di ciascuno.

Ora la composizione dell'alcole e dell'acido carbonico sono tali, che sommando insieme gli elementi dell'uno e dell'altro, si hanno esattamente le quantità di carbonio, d'idrogeno e di ossigeno che costituiscono il glucosio allo stato secco.

Oltre l'alcole e l'acido carbonico che sono i prodotti essenziali della decomposizione dello zucchero, si formano, durante la fermentazione alcolica, delle altre sostanze, che sebbene in piccola quantità, contribuiscono a modificare il sapore e l'aroma dei liquidi fermentati, e particolarmente dei vini, il cui pregio non è, come sapete, in ragione della quantità di alcole che contengono, ma bensì del loro sapore speciale e delle sostanze odoranti che ne costituiscono l'aroma, o come dicono i Francesi il *bouquet*. Le principali sostanze che si trovano ne' prodotti della fermentazione alcolica, oltre l'alcole, sono quelle che qui vi presento, e di cui mi limito ad accennarvi i nomi. La glicerina, l'acido succinico, l'acido acetico, l'alcole amilico, l'alcole propilico, l'alcole butilico, l'etere enantico, ed in alcune specie di vini, particolar-

mente in quelli del Reno, l'etere butirico e l'etere valerico. Alcuni di questi corpi hanno una fragranza tutta particolare, che molto somiglia a quella delle fragole o della ananasse, come potrete sentire se io metto in un piatto qualche goccia di etere butirico, in modo che il suo vapore possa diffondersi nella sala. Altri di questi corpi invece hanno un sapore nauseoso e ributtante, che per altro l'abitudine finisce per rendere gradevole, o almeno tollerabile presso le popolazioni che ne fanno uso.

Alcuni chimici, e tra questi l'illustre Pasteur, alle cui recenti scoperte siamo principalmente debitori di quello che si sa intorno alle fermentazioni, riguardano alcuni di tali prodotti non meno essenziali dell'alcole e dell'acido carbonico. A noi sembra invece più probabile lo ammettere che questi corpi traggano origine da altre fermentazioni simultanee che si stabiliscono parallelamente alla fermentazione alcolica. Ed invero sono stati recentissimamente scoperti nel lievito del vino molti altri esseri micodermici, oltre quello che costituisce il fermento alcolico propriamente detto. Ciascuno di questi organismi microscopici esercita sullo zucchero un'azione sua particolare, generando prodotti di diversa natura. Sappiamo difatti che sotto l'influenza di un altro micoderma lo zucchero si converte in acido lattico, e che questo ultimo per l'azione fisiologica di un piccolo infusorio si trasforma in acido butirico. Conosciamo inoltre che lo zucchero può convertirsi direttamente in acido acetico sotto l'influenza di un altro fermento speciale. Non deve adunque recarci meraviglia che quando nello stesso liquido fermentante si trovino diversi di questi esseri organizzati, ciascuno dei quali esercita sullo zucchero un'azione corrispondente al suo modo di vivere e di alimentarsi, possano prendere origine nel tempo stesso prodotti di varia natura, come quelli che si trovano nel vino, nella birra, e particolarmente ne' liquidi alcolici che provengono dalla fermentazione de' cereali o delle patate.

Finalmente mi resta ad esporvi qual parte ha l'aria atmosferica nel fenomeno della fermentazione. Ricorderete l'esperienza di Gay-Lussac, la quale dimostra che la presenza di quest'aria è una condizione indispensabile, senza di cui la fermentazione non potrebbe aver luogo.

L'aria atmosferica è essenzialmente formata da un miscuglio di gas azoto e gas ossigeno con tracce quasi impercettibili di acido carbonico e di ammoniaca. Ora di tutte queste sostanze che l'analisi discopre nell'aria, i chimici sono abituati ad attribuire all'ossigeno una parte attivissima in tutti quei fenomeni, in cui la presenza dell'aria è riconosciuta indispensabile. È l'ossigeno quello per cui l'aria alimenta la respirazione degli animali e la combustione dei corpi. L'ossigeno dell'aria trasforma il ferro in ruggine, ed ossida gli altri metalli che sono esposti alla sua azione. Non è adunque da meravigliare che i chimici attribuissero allo ossigeno l'ufficio che l'aria atmosferica compie nel fenomeno della fermentazione alcolica. Anzi si può asserire che dopo l'esperienza di Gay-Lussac, questa spiegazione venne ammessa senza discussione, e senza che ad alcuno venisse in mente di metterne in dubbio l'esattezza. A questo punto erano le nostre conoscenze quando Pasteur sottopose a nuovo esame il fenomeno della fermentazione, e le diverse opinioni che fin'oggi avevano dominato sulle cause da cui esso dipende.

Partendo egli dal principio che il fermento consiste in un essere organizzato, e che questo essere non possa svilupparsi in seno di una massa inerte e priva di vita, fu condotto a riconoscere che l'aria opera come veicolo apportatore de' germi di esseri della stessa specie. Per dimostrarlo Pasteur dopo aver riscaldato in un pallone di vetro ermeticamente chiuso una soluzione di zucchero contenente delle materie albuminoidi, lasciò il tutto a se stesso per più settimane, e vide che nessuna fermentazione si era stabilita, e nessun essere organizzato si era mostrato nel liquido, nonostante che l'aria rinchiusa nel vaso di vetro contenesse ancora una forte proporzione di ossigeno. In un'altra esperienza del tutto simile alla precedente, colla sola differenza che il pallone era restato aperto, e per conseguenza in libera comunicazione coll'aria esterna, si erano mostrati in abbondanza i soliti esseri microscopici, e conseguentemente la fermentazione alcolica, con tutti i fenomeni che l'accompagnano.

Pasteur allora fece in modo che l'aria potesse liberamente penetrare nel vaso che fin'allora era rimasto chiuso; ma invece d'introdurvi l'aria dell'ambiente, fece in modo che questa perve-

nisse nella soluzione zuccherina, dopo aver traversato un tubo di platino arroventato. Ma nemmeno in questo caso si mostrò il menomo indizio di fermentazione. Da ciò egli trasse la conseguenza che quando si riscalda la soluzione fino a 100 gradi, temperatura a cui cessa di manifestarsi ogni fenomeno vitale, i germi contenuti nel liquido e nel vaso in cui si fa l'esperienza, divengono infecondi, e per conseguenza incapaci di svilupparsi, se l'aria esterna non interviene apportandone dei nuovi. Che dall'altra parte se vi si fa arrivare dell'aria precedentemente riscaldata, i germi che erano sospesi in quest'ultima sono totalmente bruciati e distrutti, per modo che l'intervento di quell'aria non può generare alcun essere vivente.

Finalmente Pasteur osservò che questi germi svolazzanti nell'aria possono essere trattenuti da un corpo poroso, come p. e. dal cotone o dall'amianto, quando si fa passare l'aria a traverso di queste sostanze. Quindi si può rendere l'aria compiutamente inerte non solo bruciando tutti gli esseri organizzati che essa contiene; ma anche filtrandola semplicemente sul cotone od altra materia porosa: tutti i germi vengono in tal caso trattenuti nelle innumerevoli tortuosità delle fibre del cotone. Metto sotto i vostri occhi un'esperienza comparativa di questo genere, la quale non può lasciare alcun dubbio nel vostro animo. Qui vedete due bocce di vetro presso a poco della stessa forma e delle stesse dimensioni, le quali sono piene a metà d'una soluzione di zucchero mista a materie albuminoidi. L'una delle due bocce è stata riscaldata alla temperatura di 100 gradi, facendovi passare una rapida corrente di vapore acquoso; quindi è stata immediatamente chiusa con ovatte di cotone legatevi intorno al collo. L'altra soluzione invece è rimasta all'aria libera come qui la vedete. Inoltre l'una e l'altra boccia sono state messe in esperienza nel giorno, anzi nel momento stesso, e sono state tenute l'una accanto all'altra in un ambiente artificialmente riscaldato ad una temperatura di circa 25 gradi. Osservate quanto sono diversi i risultati ottenuti in tali condizioni: nella boccia che comunicava coll'aria, si sono al solito prodotti varii di questi organismi microscopici, sicchè la soluzione è torbida, e la fermentazione già comincia a manifestarsi. Nell'altra invece l'aria esterna perviene come nella prima; ma

soltanto passando a traverso uno strato di cotone, nel quale deposita i germi che vi sono sospesi. Questa sola circostanza è bastata a far sì che nessun essere organico vi si sia sviluppato, e che nessun indizio di fermentazione si vegga nel liquido.

Qui, o signori, finisco, non volendo più a lungo abusare della vostra tolleranza, ed anche perchè mi avvedo, che, senza volerlo, mi sono trasportato in un campo molto più vasto, nel quale avrei desiderato non entrare in questa prima lettura, che destinavo al solo esame della fermentazione alcolica, riserbandomi di trattare in un'altra tornata delle altre fermentazioni, e particolarmente dell'importantissima questione, della così detta generazione spontanea, o *eterogenia.*

(Lezione seconda)

Nella precedente lezione abbiamo esaminato un caso di decomposizione operata da un fermento speciale, la *torula cerevisiæ,* sotto la cui influenza il glucosio si scinde in alcole ed in acido carbonico. In questa comincerò dallo esporvi un caso di combinazione, in cui l'alcole si unisce all'ossigeno dell'aria per l'azione di un altro fermento di natura speciale e diverso dal primo.

Il vino, la birra, il sidro, lasciati all'aria, si convertono in aceto, più o meno rapidamente, a seconda della temperatura dell'ambiente. L'acidità dell'aceto è dovuta all'acido acetico. Questo corpo allo stato puro è sommamente acre e corrosivo, solido e cristallizzato a tutte le temperature inferiori a 17°, come quello che vedete in questa boccia di cristallo. L'aceto ordinario è più o meno forte, a seconda della quantità di acido acetico che contiene, come un vino è più o meno inebriante, a seconda che vi è più o meno alcole.

Intanto se lasciate in contatto dell'aria dell'alcole puro, o semplicemente diluito con acqua, per quanto elevata sia la temperatura, per quanto lunga l'esposizione all'aria libera, nessuna traccia di alcole vedrete mai convertirsi in acido acetico. Nel vino adunque, nella birra, nel sidro, e negli altri liquidi spiritosi, oltre l'alcole, vi sono disciolti altri corpi che sono indispensabili alla

acetificazione, e che colla loro presenza provocano la combinazione dell'ossigeno atmosferico cogli elementi dell'alcole.

Diversi corpi possono adempiere a quest'ufficio, e fra gli altri alcuni di natura inorganica che nulla hanno di comune coi fermenti propriamente detti. Al di sotto di questa campana di cristallo vedete uno scodellino, nel quale io metto una certa quantità di questa polvere nera, di cui vi ho già parlato, e che porta il nome di nero di platino. Poi per mezzo di un tubo sottile che si termina in punta capillare nell'interno della campana, io fo cadere dell'alcole a goccia a goccia sul nero di platino nel modo che vedete. Quest'ultimo corpo che nella precedente adunanza vedeste determinare la combinazione dell'ossigeno coll'idrogeno, qui operando in modo analogo, provoca la combinazione dell'ossigeno dell'aria contenuta nella campana coll'alcole, per modo che quest'ultimo ossidandosi, resta convertito in acido acetico. E l'azione è talmente energica che già vedete il nero di platino divenire rovente, appena una goccia di alcole vi cade sopra. Ora quello stesso ufficio che in questa esperienza fa il nero di platino, nell'acetificazione del vino lo compie un particolare fermento, che si sviluppa nel vino stesso, e che costituisce una pianta microscopica, la quale si chiama comunemente *madre dell'aceto,* dai naturalisti *micoderma aceti,* ed *ulvina aceti.*

Ma perchè questa pianta possa svilupparsi, occorrono le stesse condizioni, che abbiamo riconosciute indispensabili allo sviluppo della *torula cerevisiæ:* è mestieri cioè che il liquido fermentante contenga i materiali di cui la pianta ha bisogno per alimentarsi, e senza i quali non si sviluppa nè si propaga, cioè le materie albuminoidi, o invece di queste, dei sali ammoniacali e dei fosfati; ed è mestieri altresì che l'aria vi apporti i germi fecondi, da cui la pianta ha origine. Sopprimendo l'una o l'altra di queste condizioni, la fermentazione acetica non può aver luogo. È d'uopo soltanto osservare a proposito di questa fermentazione che l'aria opera in due modi affatto diversi: 1° apportandovi i germi; 2° somministrando l'ossigeno, di cui l'alcole ha bisogno per trasformarsi in acido acetico. La pratica in questo caso, come in tanti altri, ha preceduto i suggerimenti della scienza: sapete difatti che per impedire che il vino si acidifichi, si suole depurarlo per

mezzo del tannino, che ne separa le materie albuminoidi, e si guarentisce dall'azione dell'aria, conservandolo in bottiglie bene otturate.

Per dimostrarvi come l'aria sia indispensabile al fenomeno dell'acetificazione, e come la madre dell'aceto non possa svilupparsi senza germi, mi basterà mostrarvi il risultato di una esperienza comparativa. In queste due bocce ho messo lo stesso vino, poscia chiuse ermeticamente le boccie con turaccioli di sughero le ho riscaldate per circa mezz'ora, in un bagno di acqua bollente, indi cavatele dall'acqua, ho aperto l'una, e l'ho lasciata all'aria libera come qui vedete. Quanto all'altra, appena tolto il turacciolo di sughero, ne ho chiusa immediatamente l'apertura con uno strato di ovatte di cotone. L'aria esterna è penetrata tanto nell'una quanto nell'altra; ma in quella chiusa col cotone, i germi non han potuto passare, perchè trattenuti nei piccoli interstizii del cotone stesso; quindi nessuna fermentazione si è prodotta, ed il liquido è ancora chiaro e limpido come era prima di sottoporlo a questa esperienza. Quanto ai germi che potevano esistere sia nella boccia, sia nel liquido, essi sono stati distrutti, o almeno resi infecondi per l'azione della temperatura. Nell'altra boccia invece che è restata aperta, ed in cui per conseguenza l'aria ha potuto entrare liberamente, e con essa i germi che vi erano sospesi, nulla poteva impedire che la pianta si sviluppasse, come vi dimostra l'intorbidamento del liquido, e l'odore acetico che ha già acquistato.

Se la madre dell'aceto prodotta in una di queste fermentazioni si porta in un liquido esclusivamente composto di acqua ed alcole, la sua azione acidificante continua ad aver luogo, l'ossigeno dell'aria viene assorbito, e l'alcole si converte in acido acetico, come nel primo caso; ma a misura che la pianta opera, la sua azione diviene più languida; dopo un certo tempo la pianta invecchia, poi muore, e nel tempo stesso non trovandosi nel liquido elementi atti a riprodurla, la fermentazione si arresta. Se invece oltre l'alcole, il liquido contiene delle materie assimilabili, come ha luogo nel vino, la madre dell'aceto si riproduce, propagandosi per mezzo di spore, e l'azione ricomincia quando quella della prima è cessata.

L'ulvina aceti, o madre dell'aceto, per operare l'acetificazione dell'alcole, conviene che resti durante tutta l'operazione alla

superficie del liquido: acciò possa nel tempo stesso trovarsi dall'una parte in contatto coll'aria, dall'altra col liquido alcolico. Essa toglie l'ossigeno dell'aria, ed immediatamnete lo cede all'alcole sottostante che si acidifica; e questa stessa azione, ripetendosi alternativamente, fa si che con una piccola quantità di madre si possa trasformare in aceto una quantità per così dire, illimitata di vino, o di altro liquido spiritoso.

L'azione della madre dell'aceto è del tutto comparabile a quella del biossido d'azoto che vedete in questo tubo. Finchè il gas è sottratto all'azione dell'aria, rimane scolorito ed invisibile come l'aria stessa; ma se io apro il tubo, per modo che l'aria ed il gas possano mescolarsi insieme, vedrete immediatamente apparire una nube di vapori rossi. La causa del fenomeno è dovuta alla combinazione del biossido d'azoto con l'ossigeno dell'aria, ed il vapor rosso che nasce da tale combinazione chiamasi in chimica *acido iponitrico.* Ecco qui dall'altra parte una soluzione di acido solforoso nell'acqua, nella quale io verso qualche goccia di cloruro di bario: il liquido misto rimane trasparente, o appena s'intorbida: questo saggio dimostra che la soluzione di acido solforoso è quasi del tutto scevra di acido solforico. Ciò stabilito dall'una parte, verso dall'altra la soluzione di acido solforoso nel tubo che contiene l'acido iponitrico, ed agito per qualche istante: il gas torna a scolorarsi, perchè cede all'acido solforoso l'ossigeno che avea assorbito dall'aria per convertirsi in acido iponitrico, e ritorna allo stato di biossido d'azoto, come era prima dell'esperienza. Intanto l'acido solforoso a cui l'acido iponitrico ha ceduto l'ossigeno, si converte in acido solforico. Per dimostrarvi che realmente è così, io verso ora quello stesso cloruro di bario, di cui mi sono servito per saggiare la soluzione di acido solforoso prima di sottoporlo a queste esperienze, e già vedete che, mentre prima intorbidava appena la soluzione, ora invece vi produce un abbondante deposito bianco costituito da un sale, che i chimici chiamano *solfato di barite.* La formazione di questo deposito è caratteristica dell'esistenza dell'acido solforico, ed è appunto questo mezzo che s'impiega nelle analisi chimiche per iscoprirlo. Il coloramento del gas in contatto dell'aria vi dimostra adunque che esso ne assorbe l'ossigeno, ed il consecutivo scoloramento in con-

tatto dell'acido solforoso, e la conversione di questo ultimo in acido solforico vi dimostra che l'acido iponitrico ripassa allo stato di biossido d'azoto, cedendo all'acido solforoso l'ossigeno assorbito dall'aria. Intendete ora come questa stessa azione potrebbe ripetersi un infinito numero di volte collo stesso risultato, come cioè facendo intervenire dell'aria e dell'acido solforoso in contatto d'una piccola quantità di biossido d'azoto, questo togliendo alternativamente ossigeno dall'aria, e cedendolo all'acido solforoso, finirebbe per convertire una quantità illimitata di quest'ultimo in acido solforico. È appunto con questo artifizio che si prepara oggigiorno l'enorme quantità di acido solforico che si consuma pe' bisogni della chimica e delle arti.

Nella fermentazione acetica si osservano esattamente gli stessi fenomeni che nella fabbricazione dell'acido solforico: l'alcole rappresenta l'acido solforoso, l'acido acetico rappresenta l'acido solforico, e l'ufficio del fermento è del tutto analogo a quello del biossido d'azoto.

Questo doppio ufficio per cui la pianta micodermica della fermentazione acetica toglie ossigeno dall'aria, e lo somministra all'alcole, trova d'altra parte un esatto riscontro nella funzione importantissima dei corpuscoli sanguigni, che con parole così eloquenti vi esponeva in questa stessa aula un dotto professore. I corpuscoli sanguigni difatti passando per le cellule polmonari, si caricano di ossigeno, che per mezzo dei vasi capillari vanno a distribuire in tutto l'organismo animale, e poscia ritornano ai polmoni per prenderne dell'altro che distribuiscono come il primo; e questa funzione non mai interrotta produce la trasformazione di alcune sostanze, la combustione di alcune altre, d'onde la produzione del calore necessario a mantenere la temperatura del corpo animale superiore di alcuni gradi a quella dell'ambiente in cui vive.

Un'altra fermentazione, il cui studio sarebbe molto importante per la natura dei prodotti che ne risultano, e per i fenomeni che l'accompagnano, è quella che ha ricevuto il nome di *fermentazione viscosa*, o *lattica*. A dire il vero questi due periodi costituiscono due fermentazioni distinte; sebbene il più delle volte vengano confuse collo stesso nome, perchè sogliono manifestarsi

quasi simultaneamente ed in condizioni apparentemente identiche. Il prodotto della fermentazione viscosa è una spesie di gomma, che rende il liquido denso e glutinoso. Il prodotto della fermentazione lattica è il così detto acido lattico. L'una e l'altra si stabiliscono nei liquidi zuccherini, e per conseguenza la materia fermentiscibile è lo zucchero, come nella fermentazione alcolica. Ciò che vi ha di particolare in queste due fermentazioni è che non si opera nè combinazione nè decomposizione, ma semplicemente un cambiamento, una trasposizione molecolare nel corpo fermentiscibile; difatti la gomma e l'acido lattico prodotti hanno la stessa composizione dello zucchero, non solo per la natura, ma anche per la proporzione dei loro componenti.

Il fermento che opera questa metamorfosi è costituito da due piante microscopiche, l'una delle quali opera la trasformazione dello zucchero in gomma, l'altra quella della gomma in acido lattico.

Anche in questo caso può ripetersi quanto abbiamo detto circa le condizioni necessarie allo sviluppo ed alla propagazione dell'agente delle fermentazioni alcolica ed acetica. Occorrono cioè dell'aria e delle materie albuminoidi; e se manca l'una o l'altra di tali condizioni, il fermento non si genera, e la fermentazione non ha luogo.

Qui vi presento due vasi di vetro aperti ed in libera comunicazione coll'aria atmosferica, nei quali ho distribuita la stessa soluzione zuccherina fatta con 4 parti in peso di acqua ed una di zucchero. Tanto nell'uno quanto nell'altro liquido ho messo presso a poco la stessa quantità di carne magra sottilmente tritata, ma nell'uno soltanto dei due vasi ho aggiunto della polvere di carbonato di calce. Osservate intanto quanto diversi sono i risultati ottenuti. Nel primo dei due liquidi sono già manifesti i caratteri della fermentazione alcolica, quindi produzione di fermento colle forme caratteristiche della *torula cerevisiæ*, sviluppo d'acido carbonico, e produzione d'alcole. Nell'altro vaso, in cui ho messo un poco di carbonato di calce, nulla di analogo si è prodotto; ma il liquido è invece divenuto denso e glutinoso, in seguito della fermentazione viscosa che vi si è stabilita. Lasciando questo liquido a se stesso, vedreste la fermentazione lattica, e la fermentazione butirica aver luogo successivamente l'una dopo l'altra.

Qual è intanto la causa perchè nell'uno dei casi si sviluppa il fermento alcolico, nell'altro invece quello della fermentazione viscosa? l'uno e l'altro liquido contengono dello zucchero ed una materia albuminoide, cioè della carne muscolare: la sola differenza consiste nel carbonato di calce, sostanza insolubile nei liquidi stessi, e che per conseguenza non può indurre una grande differenza nelle condizioni in cui si sviluppano i due fermenti. Pure osservate, immergendo una strisciolina di carta tinta colla lacca muffa, il suo colore azzurro si cambia immediatamente in rosso in contatto di questo liquido che ha subìta la fermentazione alcolica, il che indica che esso contiene un acido libero; mentre nell'altro liquido è neutro, perchè a misura che l'acido si forma, resta saturato dal carbonato calcare. Quindi l'addizione del carbonato di calce in uno dei due liquidi fermentanti produce questa differenza di condizioni, che il liquido è costantemente neutro, mentre l'altro in cui esso manca è costantemente acido. Ora l'acidità d'un liquido è un'altra condizione indispensabile perchè possa svilupparsi l'agente della fermentazione alcolica. Se il liquido è neutro, si sviluppa invece quello della fermentazione viscosa. La grande facilità con cui la fermentazione alcolica si manifesta nel mosto d'uva, è dovuta in gran parte alla sua naturale acidità dipendente dalla presenza del bitartrato di potassa.

La fermentazione butirica si produce, come abbiamo già detto, nei liquidi zuccherini che hanno già subìta la fermentazione viscosa e la fermentazione lattica. La materia fermentiscibile per conseguenza è il lattato di calce, il prodotto è il butirato della stessa base; il fermento consiste in un essere microscopico di natura animale, una specie di vibrione, il quale costituisce un infusorio di forma cilindrica, formato di tanti articoli, i quali eseguiscono dei movimenti diversi, e si agitano quasi per istaccarsi l'uno dall'altro. Ciascuno di questi articoli staccato diventa un essere indipendente, il quale a poco a poco si divide esso pure come quello da cui deriva, moltiplicandosi per fissiparità.

Quest'infusorio possiede la singolare proprietà di poter vivere fuori dell'influenza dell'aria e dell'ossigeno libero, come p. es. nell'acido carbonico, anzi l'aria lo fa immediatamente perire. Se s'introduce una soluzione acquosa di lattato di calce in un pallon-

cino di vetro, alla cui apertura siasi saldato un tubo doppiamente ricurvo, che si faccia colla sua estremità libera pescare in un bicchiere pieno della stessa soluzione di lattato di calce, ma ricoperta da un grosso strato di olio per intercettare l'accesso dell'aria; poscia così disposto il tutto, si faccia bollire la soluzione, finchè tutta l'aria ne sia stata espulsa, ed il vapore abbia messo in ebollizione anche il liquido contenuto nel bicchiere, ritraendo allora la lampada a spirito di vino, tutta la capacità del pallone e del tubo si empirà di liquido, che conviene lasciar raffreddare in tali condizioni. Ciò fatto, si ritrae l'estremità del tubo dalla soluzione in cui è immerso, se ne sposta con precauzione un pò di liquido, ed in sua vece si riempie del liquido proveniente da una fermentazione butirica stabilitasi in contatto dell'aria. Per tal modo i vibrioni di quest'ultima, trasportati nella soluzione deaerata di lattato di calce, se quest'ultima contiene qualche traccia di sale ammoniacale e di fosfati, vi si propagano rapidamente, tutto che sottratti all'azione dell'aria, e convertono il lattato in butirato di calce, sviluppando del gas acido carbonico.

Pasteur dopo aver provato con tale esperienza che questi esseri non hanno bisogno di ossigeno libero per vivere ed esercitare la loro azione fermentativa, ha dimostrato che se nel liquido in cui vivono si fa passare dell'aria, dopo brevissimo tempo, un paio di ore al più tardi, si trovano tutti morti, e la fermentazione butirica si arresta nel tempo stesso. Si può invece far passare dello acido carbonico per lunghissimo intervallo di tempo: i vibrioni continuano a vivere ed il lattato di calce continua a trasformarsi in butirato.

Esaminiamo intanto come avviene che la fermentazione butirica possa stabilirsi in contatto dell'aria, non ostante che gli esseri da cui è provocata periscano per l'azione di quest'ultima. L'esperienza dimostra che anche in questo caso la fermentazione ha luogo; ma la natura fa opportunamente intervenire delle altre azioni, che neutralizzano quella dell'aria, il che spiega l'apparente contraddizione.

Allorchè si espone all'aria libera una soluzione di lattato di calce contenente gli elementi necessari allo sviluppo de' piccoli vibrioni, si vede da prima il liquido stesso intorbidarsi: l'intor-

bidamento è costituito da alcuni piccolissimi infusori del genere *bacterium, monas*, e da certe piante microscopiche, come *mucorinee, mucedinee*. Questi esseri consumano tutto l'ossigeno dell'aria disciolta, dopo di che si raccolgono alla superficie, vi formano una specie di densa pellicola mucilaginosa simile per lo aspetto ad una membrana animale, la quale è composta di miriadi di questi esseri, che per vivere avendo bisogno di consumare ossigeno, impediscono che questo elemento possa giungere fino al liquido sottoposto, nel quale vivono i vibrioni. Quindi, allorchè la fermentazione butirica si compie all'aria libera, appariscono due classi di esseri, e si manifestano due generi di vita in condizioni diametralmente opposte: i primi, a respirazione aerea, vivono alla superficie del liquido, consumando dall'una parte l'ossigeno dell'aria, dall'altra l'acido butirico preparato dai vibrioni esistenti negli strati inferiori, e lo trasformano in acido carbonico, che rendono all'atmosfera. Al disotto invece vivono degli esseri che non possono respirare nell'ossigeno libero, e non vivono per conseguenza in contatto dell'aria; ma che rendono essi pure dell'acido carbonico, e trasformano l'acido lattico in acido butirico. Per conseguenza i vibrioni sono de' piccoli infusori che preparano l'alimento ad altri esseri a respirazione aerea. Questi dal canto loro, formando una specie di strato impermeabile all'aria, realizzano la condizione indispensabile, senza la quale i primi non potrebbero vivere ed operare. Così l'azione degli uni coopera con quella degli altri allo stesso scopo finale, che è la conversione dell'acido lattico in acqua ed in acido carbonico, che si spandono nell'atmosfera.

Se la fermentazione butirica ha luogo senza l'intervento dell'aria, il prodotto di essa, cioè l'acido butirico, non subisce altra metamorfosi; ma se invece l'aria atmosferica ha libero accesso, a misura che l'acido butirico si forma per l'azione dei vibrioni, rimane distrutto in seno degli esseri a respirazione aerea; ove subisce l'azione comburente dell'ossigeno atmosferico.

Colla fermentazione butirica di cui finora vi ho tenuto parola, ha grandissima somiglianza la putrefazione, che a ragione gli antichi annoveravano fra le fermentazioni, chiamandola *fermentazione putrida*.

Questo fenomeno che per l'ordinario si presenta nelle materie albuminoidi, si annunzia con un odore ributtante dovuto all'esistenza di corpi solforati, i quali derivano dalle decomposizioni delle materie animali. Il corpo fermentiscibile in questa specie di fermentazione è la stessa materia albuminoide indispensabile allo sviluppo ed alla propagazione del fermento. I prodotti di tale decomposizione sono tuttora mal conosciuti, perchè non furono sufficientemente studiati. Il fermento che la provoca consiste in varie specie di vibrioni, che come quelli della fermentazione butirica, vivono fuori del contatto dell'aria, e muoiono per l'azione dell'ossigeno libero. Quindi la putrefazione, contrariamente a quello che per l'ordinario si crede, non ha bisogno d'aria per manifestarsi, anzi i suoi effetti e l'odore ributtantissimo che l'accompagna sono molto più manifesti quando l'aria non può avere libero accesso.

Ciò non ostante, la putrefazione si compie anche in presenza dell'aria; anzi in tal caso la sua azione è più completa, ed i prodotti preparati dai vibrioni, che fuori dell'aria si conserverebbero senza subire ulteriori trasformazioni, quando l'aria interviene, sono restituiti all'atmosfera in forma d'acqua, di acido carbonico e di ammoniaca, per l'azione vitale di altri esseri organizzati, siccome avviene nella fermentazione butirica.

La putrefazione dei cadaveri ha luogo per l'influenza degli stessi agenti. Quando un animale muore, tutta la superficie del suo corpo si trova ricoperta da germi di bacterium, di monas, di mucedinee, che avendo bisogno di ossigeno libero per vivere, si trovano nelle condizioni propizie per svilupparsi. I vibrioni invece si trovano già sviluppati e viventi nel canale intestinale dei vari animali. La loro azione distruttiva non si spiega finchè dura la vita; ma quando l'animale muore, essi consumano rapidamente i materiali dell'organismo, convertendoli in prodotti che servono d'alimento agli esseri che vivono di ossigeno libero, e dai quali bruciati sono convertiti nei prodotti ultimi di tutte le combustioni, cioè acqua, acido carbonico ed ammoniaca.

Tutte le sostanze che operano come veleni su questi piccoli esseri viventi, impediscono la putrefazione, e si chiamano comunemente antisettici. Il sal marino è uno degli antisettici più an-

ticamente e più comunemente adoperati: le carni ed il pesce salato sfuggono alla putrefazione, perchè in una massa così ricca di sale i piccoli animaletti che provocano la putrefazione non potrebbero vivere e propagarsi. Nelle carni affumicate il principio antisettico è costituito dal così detto *idrato di fenile* che si trova nel fumo proveniente dalla combustione del legno. L'idrato di fenile è una sostanza deleteria, in cui nè animali nè piante potrebbero vivere. Allo stesso modo operano i sali di ferro, quelli di rame, il sublimato corrosivo, l'acido arsenioso, ed altre sostanze che la pratica ha dimostrato più o meno efficaci nel prevenire la putrefazione dei corpi animali, e che da tempo antichissimo si adoperano per imbalsamare i cadaveri.

Un altro metodo per impedire la putrefazione dei corpi consiste nell'impedire che l'aria possa apportarvi dei germi fecondi, da cui si sviluppano i piccoli esseri che sono causa della fermentazione putrida. A tal fine se s'introduce della carne, del pesce, del latte od altra sostanza putrescibile in una boccia di vetro, che poscia si chiude ermeticamente e si riscalda in un bagno di acqua bollente, ritraendola dal bagno, le materie che vi sono rinchiuse si conservano per anni senza alterarsi; e sempre che vogliansi adoperare come commestibili, si trovano fresche e sane come il primo giorno. Il metodo di Appert per conservare gli alimenti in scatole di latta, è fondato assolutamente su questo principio.

Da prima si era creduto che la piccola quantità d'aria rimasta perdesse rapidamente il suo ossigeno per l'azione del riscaldamento in contatto delle materie animali, e che poscia queste ultime si conservassero perchè rinchiuse in un'atmosfera priva di ossigeno, ed incapace per conseguenza di provocarne la putrefazione.

Oggigiorno è dimostrato da esperienze decisive che mentre il solo ossigeno dell'aria opera lentissimamente, producendo appena qualche traccia di acido carbonico, se si fanno intervenire i fermenti, o in loro vece l'aria contenente i germi da cui tali fermenti possono svilupparsi, la decomposizione è rapidissima, ed in breve tutto l'ossigeno si trova convertito in acido carbonico.

Io posso dimostrarvi che anche in questo caso la putrefazione è preceduta dallo sviluppo di alcuni piccoli infusorii, e che questi derivano da germi contenuti nell'aria. Difatti vedete qui uno

stesso liquido putrescibile, sul quale si son fatte varie esperienze, e che ha dato risultati diversi, a seconda del modo in cui si è operato. Qui il liquido putrescibile è stato lasciato a sè stesso in una boccia aperta comunicante liberamente coll'atmosfera: i germi svolazzanti nell'aria han potuto entrare liberamente nella boccia, venire in contatto del liquido, ed ivi svilupparsi. Difatti il liquido è torbido, ed alla superficie vi si scorge un leggero strato galleggiante costituito da infusorii, di mucedinee, di mucorinee, ecc. Qui vedete invece lo stesso liquido putrescibile contenuto in un palloncino di vetro, col collo molto assottigliato e chiuso ermeticamente, fondendone l'estremità capillare alla fiamma d'una lampada: l'aria che vi è contenuta nell'interno non ha comunicazione alcuna con quella che è al di fuori. Siccome per altro al momento in cui venne chiuso potevano esservi de' germi nell'interno del pallone, sia nell'aria, sia in seno del liquido, per impedire a questi di svilupparsi e renderli infecondi, il pallone stesso venne riscaldato per circa quindici minuti in un bagno di acqua bollente. Il liquido interno vi si è conservato trasparente, senza dare il menomo indizio di putrefazione, o di apparizione di esseri organizzati. Lo stesso risultato vedete in questa boccia, che dopo essere stata riscaldata venne coperta con uno strato di cotone, il quale non impedisce all'aria di penetrarvi, ma ritiene i germi che si trovano sospesi in quest'ultima.

Finalmente, a maggiormente convincervi che senza germi non vi è putrefazione possibile, passo a mostrarvi il risultato di questa curiosa esperienza fatta la prima volta da Pasteur, e che io ho potuto ripetere collo stesso successo. Ecco qui un pallone a cui venne saldato un lungo tubo capillare, e che poscia rammollito per mezzo del calore, venne ripiegato in zig-zag, in modo da offrire all'aria un cammino lungo e tortuoso da percorrere. Nel pallone così apparecchiato venne introdotto il solito liquido putrescibile che qui vedete dentro, e che per mezzo di una lampada venne riscaldato e mantenuto per alcuni minuti in piena ebollizione, per modo che il vapore ne usciva con impeto, e riscaldava parimente il tubo ripiegato in tutta la sua lunghezza. Per tal modo tutti i germi aderenti alle pareti del tubo subirono un riscaldamento di 100 gradi, e divennero infecondi. Se per conseguenza degli esseri

organizzati si fossero prodotti in seno del liquido, questi non potevano avere origine che da germi contenuti nell'aria che vi si è introdotta per l'avvenuto raffreddamento. Or siccome il liquido si è mantenuto limpidissimo, come quello che è stato interamente sottratto all'azione dell'aria, convien dire che siccome l'aria non ha potuto rinnovarsi che lentissimamente, facendo lungo soggiorno nel tubo variamente ricurvo per cui dovea penetrare, i germi hanno avuto tutto l'agio di depositarsi nel tubo stesso, senza poter pervenire fino al liquido contenuto nel pallone.

Finalmente un'altra causa che vale ad arrestare la putrefazione è la temperatura troppo bassa, come p. e. quella sotto lo 0, a cui i fermenti organizzati non possono vivere, e per conseguenza svilupparsi. Nessuno di voi ignora che per conservare le sostanze più putrescibili, come p. e. il pesce, si ha l'abitudine di tenerlo circondato di ghiaccio. In molti luoghi della Siberia, ove la temperatura media è di 4 o 5 gradi sotto lo 0, in quei ghiacci perpetui si trovano non di rado cadaveri di animali totalmente diversi da quelli che vivono oggigiorno alla superficie del globo, ancora ricoperti delle loro carni e delle loro pelli, come sono alcuni elefanti di specie diversa dall'attuale, e di cui si conservano degli esemplari nel museo di Pietroburgo. Le carni di cotesti animali che si trovano da secoli e secoli sommersi in questo mare di ghiaccio, non presentano il più leggiero odore, nè altro indizio di putrefazione.

Intanto per quanto le esperienze sin qui riferite siano concordanti nel dimostrare che i germi degli esseri, che provocano le diverse fermentazioni, esistono nell'aria, pure per escludere ogni dubbio, bisognava poterli raccogliere ed osservare coll'aiuto del microscopio; bisognava inoltre potere col mezzo di essi determinare delle fermentazioni. Ora tali ricerche sono state eseguite, e le osservazioni raccolte completano ammirabilmente le dimostrazioni indirette che fin qui si erano raccolte. Vi ho fatto già osservare che un liquido putrescibile o capace di entrare in fermentazione, quando è lasciato all'aria libera, non si putrefà, nè fermenta, e se dopo di averlo riscaldato ad una temperatura capace di rendere i germi infecondi, vi si fa penetrare dell'aria filtrata sul cotone. Il cotone adunque e le altre sostanze porose bastano a

trattenere i germi atmosferici nei loro interstizi. Ora se invece del cotone ordinario si adopera quel preparato che porta comunemente il nome di cotone fulminante, siccome in tal caso si può disciogliere il cotone fulminante con un miscuglio di alcole e di etere, operata la soluzione del cotone, restano soltanto le materie svolazzanti nell'aria, che dallo stesso erano state trattenute, e si possono sottomettere all'osservazione microscopica. Si trova per tal modo che la polvere atmosferica è costituita da un'infinità di corpicciuoli leggerissimi ed estremamente piccoli di natura organica: vi sono del globuli d'amido, dei grani di polline, degli esseri organici già sviluppati e di varia natura, ed oltre a tutto questo, dei granellini arrotondati che presentano i caratteri di spore, e di uova d'infusori.

Finalmente Pasteur ha voluto con una esperienza diretta provare che sono questi realmente gli agenti delle fermentazioni; ed a tal fine ha fatto gorgogliare una gran massa d'aria a traverso un liquido putrescibile; ma l'esperienza era eseguita in modo, che l'aria prima di arrivare nel liquido, attraversava un tubo chiuso con uno stopaccio d'amianto, sul quale passando, vi depositava tutto il pulviscolo organico che tiene in sospensione. Per escludere il dubbio che l'amianto adoperato contenesse delle sostanze organiche, lo fece bene arroventare prima di servirsene, ed allo stesso scopo riscaldò il tubo che dovea contenerlo ad una temperatura tale che ogni materia organica aderente sarebbe stata bruciata e distrutta. Ora tale esperienza dimostrò che il liquido, anche dopo avervi fatto passare un gran volume di aria atmosferica, non manifesta il menomo indizio di alterazione, nè vi si sviluppano esseri organici. Ma avendo tolto l'amianto dal tubo, ed avendolo introdotto nel liquido, la putrefazione non tardò a stabilirsi; il che vi dimostra che l'amianto interposto sul passaggio dell'aria aveva ritenuto appunto i corpi che sono necessari per provocare la putrefazione.

Le fermentazioni di cui finora vi ho parlato non si presentano mai colla semplicità con cui le ho descritte. Questo fenomeno è quasi sempre complesso, ed il più delle volte due o tre fermentazioni si stabiliscono nel tempo stesso, ed i fenomeni prodotti dall'una si complicano con quelli delle altre. Ciò nonostante, volendo

darvi un'idea chiara di questi fenomeni e delle cause da cui dipendono, ho preferito descriverle separatamente, e come se realmente l'una avesse luogo indipendentemente dall'altra. Una volta fatto questo esame, potete sempre rappresentarvi alla mente i casi più complicati, tenendo conto dei prodotti che si hanno nei casi più semplici.

Trattandosi di una classe di fenomeni cotanto straordinari, mi sono creduto nel debito di dimostravi o con esperienze o col ragionamento le diverse proposizioni in cui si riassume la teorica delle fermentazioni. Talvolta mi sarà occorso di dilungarmi troppo nella descrizione di esperienze, che forse avrei potuto riassumere in poche parole, tal altra sarò entrato in certi minuti particolari, che forse era preferibile trasandare. Ma lo scopo che principalmente mi proposi era quello, che usciti di qui nessun dubbio potesse rimanere nella vostra mente sull'esattezza delle cose esposte. Ma dall'altra parte mi occorgo di aver divagata la vostra attenzione, e forse contribuito a farvi perdere il nesso e la filiazione delle idee intorno a questi importanti fenomeni. E come chi contemplando un grande edifizio prossimo ad essere compiuto, ma non ancora del tutto ultimato, difficilmente giunge a farsene un giusto concetto, finchè l'edifizio rimane ingombro dai palchi, dalle armature e dai congegni che hanno servito ad innalzarlo. E solo quando questi accessori sono rimossi, gli si rivela alla mente l'armonia delle parti, e la maestosa semplicità dell'insieme. Così volendo anche io rannodare le nozioni sparse che sono andato man mano esponendovi, e corroborando con esperienze e con ragionamenti, credo utile anzi tutto riassumerle brevemente, e poscia dimostrarvi come tutti cotesti fenomeni sono coordinati ad uno scopo comune, al quale si connettono le condizioni della vita animale e vegetabile.

Le fermentazioni adunque consistono nelle metamorfosi di certe sostanze organiche che si convertono in nuovi prodotti. Coteste metamorfosi sono talvolta delle decomposizioni, come è il caso dello zucchero che per l'azione del lievito di birra si scinde in alcole ed in acido carbonico. Talvolta sono delle combinazioni, com'è il caso dell'alcole che, per l'azione della madre dell'aceto, combinandosi coll'ossigeno atmosferico, si converte in acido ace-

tico. Altra volta invece la metamorfosi consiste in un cambiamento molecolare, come avviene allo zucchero che nella fermentazione viscosa si converte in gomma, ed in acido lattico, che hanno la stessa composizione dello zucchero.

Acciò una fermentazione possa aver luogo, è indispensabile una materia fermentiscibile, ed un fermento. Questo ultimo provoca la metamorfosi, il corpo fermentiscibile la subisce. La materia fermentiscibile è di varia natura nelle diverse fermentazioni: nella fermentazione alcolica è il glucosio; nella fermentazione acetica è l'alcole, nella fermentazione butirica è il lattato di calce; nella fermentazione putrida sono le materie albuminoidi.

Il fermento è costituito da esseri organici che variano nelle diverse fermentazioni. Alcuni appartengono al regno animale, altri al regno vegetabile. Alcuni hanno bisogno dell'aria per vivere, altri invece vivono senza ossigeno libero, e muoiono in contatto di questo gas. Nei liquidi ove non esistono, questi esseri si sviluppano, quando trovano le condizioni appropriate alla loro esistenza. Tra queste condizioni ve ne ha due essenzialissime, cioè la presenza di un alimento, per mezzo del quale il nuovo essere possa nutrirsi e svilupparsi, ed i germi mercè i quali si trasfonde in essi la vita da altri esseri viventi. Questi germi si trovano nell'aria, ed è appunto per questa ragione che l'intervento dell'aria è indispensabile, almeno pel primo periodo, cioè finchè non è sviluppato l'essere organico che dà luogo alla fermentazione, o sia il fermento.

Tutte le sostanze albuminoidi, come il latte, il sangue, la carne possono somministrare i principii nutritivi, di cui questi esseri hanno bisogno per isvilupparsi. Invece di materie albuminoidi, Pasteur ha osservato che possono adempiere allo stesso ufficio i fosfati ed i sali ammoniacali adoperati nel tempo stesso. Il corpo organico che si sviluppa attinge in tal caso l'azoto dall'ammoniaca, l'idrogeno e l'ossigeno dall'acqua, il carbonio dalla materia fermentiscibile, ed i principii inorganici di cui ha bisogno, dai fosfati alcalini e terrosi.

Quanto al modo di vivere, i fermenti si dividono in due categorie. Gli uni vivono nell'aria ed impiegano l'ossigeno libero che questa contiene a trasformare i corpi organici di cui si alimentano.

in acqua, in acido carbonico ed in ammoniaca, come fanno gli animali delle classi superiori. Gli altri invece vivono senza ossigeno, anzi nell'aria periscono. Spettano alla prima categoria la *madre dell'aceto*, le *monadi*, i *bacterium*, le *mucedinee*, le *mucorinee*. Appartengono alla seconda le diverse specie di vibrioni che si producono nella fermentazione butirica e nella putrefazione. Nelle fermentazioni che si compiono fuori del contatto dell'aria, i vibrioni operando indipendentemente dagli esseri a respirazione aerea, generano de' prodotti che non subiscono ulteriore metamorfosi. Ma se la fermentazione ha luogo in seno dell'aria l'esistenza degli uni è intimamente connessa con quella degli altri, e l'antagonismo delle loro funzioni permette ad essi di vivere nel tempo stesso, e di esercitare sulla materia fermentiscibile la loro azione specifica.

Gli uni e gli altri cooperano allo stesso scopo finale, che è quello di restituire all'atmosfera gli elementi dei corpi organici sotto la forma stessa in cui possono venire assimilati e convertiti nuovamente in materia organica in seno dell'organismo vegetabile.

Per intendere l'importanza del compito che la natura ha affidato a cotesti esseri, permettetemi di esporvi brevemente l'ammirabile artificio con cui gli elementi materiali della vita dal regno vegetabile passano nel regno animale, e come da questo ritornino al primo. Gli animali e le piante che popolano la superficie della terra sono composti di carbonio, idrogeno, azoto ed ossigeno, che combinati insieme in diversa proporzione costituiscono i materiali di cui sono formati i tessuti vegetabili ed animali, e che per tal ragione si chiamano *sostanze organiche*. Queste sono, per così dire, innumerevoli, e non ostante l'identità dei loro elementi, presentano caratteri differentissimi.

Le sostanze organiche si formano esclusivamente in seno delle piante, le quali attirano dall'aria gli elementi necessari a produrle. Dalle piante passano nell'animale erbivoro, e dall'erbivoro nel carnivoro. Intanto durante la vita gli animali, consumando le materie preparate dai vegetali, le restituiscono all'atmosfera convertite in acqua, in acido carbonico ed in ammoniaca. Le piante invece, assimilandosi gli elementi di questi prodotti, riproducono le sostanze organiche consumate dagli animali; sicchè si osserva

un perfetto antagonismo tra le funzioni dei due regni: il regno animale consuma l'ossigeno dell'atmosfera trasformandolo in acido carbonico; le piante invece consumano acido carbonico ed esalano ossigeno. Intanto la quantità dei materiali organici, cioè degli elementi che le piante possono assimilare e convertire in materia organica, è molto limitata.

L'atmosfera terrestre non contiene che un mezzo millesimo del suo peso di acido carbonico, la cui quantità totale è di 3947 bilioni di chilogrammi, i quali rappresentano 879 bilioni di chilogrammi di carbonio. Questa quantità che, assolutamente considerata, potrà sembrare enorme, parrà invece molto scarsa, se si tien conto che da essa ha origine tutto il carbonio contenuto nelle piante e negli animali che vivono alla superficie della terra, e nella profondità delle acque; ed è certo che la vita sarebbe da lunga pezza spenta sul nostro pianeta se i materiali impiegati dalla natura per formare gli animali e le piante, non venissero dopo la loro morte nuovamente restituiti all'atmosfera.

L'apparizione degli esseri microscopici nelle sostanze organiche prive di vita, ed i consecutivi fenomeni di metamorfosi che ne risultano, e che abbiamo fin qui studiati col nome di fermentazioni, si collegano a questo scopo grandioso, e contribuiscono potentemente alla perpetuazione degli esseri viventi che si sono succeduti cambiando di forma e di apparenza, e che probabilmente si succederanno fino alla consumazione dei secoli.

Nel corso di questa stessa lezione vi ho esposti i risultati concludentissimi di alcune esperienze, da cui è manifesto che la sola azione chimica dell'ossigeno dell'aria non basterebbe ad effettuare tale restituzione, o almeno che questa richiederebbe un lunghissimo intervallo di tempo per aver luogo. Ed in tal caso simile a colui che esercita un commercio od industria, in cui si richiede l'impiego di vistosi capitali, il quale rischia di andare in rovina, se è costretto a mantenere questo capitale lungamente impedito; la natura che dispone di materiali assai limitati pel mantenimento degli esseri organizzati che vivono su tutto il globo, se questi materiali restassero per lunga pezza inoperosi, resterebbero ben presto esauriti. Quindi avevo ragione di dirvi che la missione di questi piccoli esseri microscopici che costituiscono i fermenti si

collega colla esistenza degli animali e delle piante che vivono alla superficie della terra. Nè credo esagerare soggiungendo che senza di essi la terra presenterebbe il lugubre spettacolo di una infinità di cadaveri di animali e di piante ammucchiati insieme ed appartenenti tanto alle generazioni attuali, quanto a quelle degli esseri che furono i primi abitatori del globo. Quindi l'ingegnoso artifizio che la natura impiega per mantenere un esatto equilibrio tra la produzione ed il consumo de' due regni può riassumersi dicendo, che la morte degli esseri superiori è sorgente di vita per gli esseri inferiori, e che la missione degli ultimi è di completare l'opera di distruzione cessata ne' primi coll'esercizio delle funzioni vitali.

Tutto quello che sinora vi ho esposto si connette naturalmente con un'altra questione importantissima, che ho espressamente riservata, con una delle più alte questioni di filosofia naturale, quella della generazione spontanea. Fra gli antichi Aristotile il primo, e con lui gli altri filosofi dell'antichità, ammisero senza ostacolo che la vita potesse generarsi spontaneamente, senza trasfondersi da altri esseri viventi. Questa stessa opinione fu seguita nel medio evo. Fra i moderni due sommi ingegni italiani prima Francesco Redi, poscia Lazzaro Spallanzani con esperienze accuratissime, per quanto lo consentivano i mezzi d'investigazione onde potevano disporre ai loro tempi, cercarono dimostrare la fallacia di tale ipotesi. D'allora in poi la generazione spontanea venne alternativamente ammessa da alcuni ed oppugnata da altri, a seconda che venivano prodotti nuovi fatti favorevoli o contrari a questa teoria. Finalmente Pasteur ha dimostrato nel modo più luminoso che gl'infimi organismi da cui hanno origine le varie fermentazioni derivano anch'essi da germi sparsi nell'aria. Ma non ostante tutti questi fatti in contrario, se vogliamo innalzarci alla altezza di cotesta quistione, ci sia lecito gettare uno sguardo non solo sullo stato presente della scienza; ma anche sul passato e sull'avvenire. Quand'anche un tale esame ci menasse, come non può fare a meno, a conseguenze puramente ipotetiche, non per questo sarà inutile il farlo. Fra le ipotesi ve ne ha di quelle che giovano ai progressi della scienza, mentre ve ne ha di altre che lo arrestano, o almeno lo ritardano. Sono tra le prime tutte quelle che stimolano a fare nuove osservazioni, ad intraprendere altre

esperienze. Sono tra le seconde quelle che ci dissuadono o ce ne distolgono. Quanto a me, non esito a dichiararlo, per quanto accolga volentieri le prime, altrettanto sono avverso alle ultime. La storia delle scienze fisiche ci offre esempi numerosissimi delle une e delle altre, e della varia influenza che hanno esercitata sul progresso delle scienze stesse. Quindi se vogliamo ragionare, senza uscire dai limiti tracciati dalle esperienze conosciute, limitiamoci a dire che finoggi non si conoscono casi di generazione spontanea, e resteremo nel vero; ma non andiamo al di là, e soprattutto non amplifichiamo il significato delle osservazioni e delle esperienze raccolte, affermando che la generazione spontanea è dimostrata impossibile. Ed invero conosciamo noi quale concorso di condizioni si richiede perchè un essere vivente possa generarsi, senza che la vita si trasfonda in esso da altri esseri viventi? E se non conosciamo tali condizioni, come potremmo presumere di averle adempiute nelle nostre meschine esperienze di gabinetto?

Ed invero per escludere l'azione de' germi esistenti nell'aria, noi non conosciamo altro mezzo che quello di riscaldare le sostanze putrescibili fino a 100 gradi in recipienti ermeticamente chiusi; ma se la materia organica può organizzarsi e generare esseri viventi, non è certo in tali condizioni che la natura opera. Quindi i risultati negativi delle nostre esperienze, considerate da questo lato, non hanno quella importanza che gli avversari della generazione spontanea vorrebbero attribuire ad essi.

Ricordiamo inoltre che quando da una serie di fatti si vuol dedurre una conseguenza negativa, non si ha mai una certezza assoluta, ed un solo fatto nuovo che si venga a scoprire basta spesso a distruggere l'edifizio con tanta pena innalzato.

Se poi vogliamo trattare la quistione della generazione spontanea da un punto di vista più elevato e più generale, non possiamo sottrarci alla necessità di riconoscere che i primi esseri viventi che popolarono la superficie terrestre, non ebbero certamente genitori. Ora perchè ciò fu possibile allora, non lo sarà più oggigiorno? Che se si dicesse, allora concorsero delle condizioni che poscia non più si riprodussero, io chiederei, e credo a ragione, mi si dimostrasse questa seconda parte, o in altri termini, vorrei mi s'indicassero queste condizioni: domanda alla quale, se non erro, nessuno sarebbe in grado di rispondere.

È certo d'altra parte che i primi abitatori del globo erano degli esseri affatto diversi dagli attuali. La paleontologia c'insegna che diverse generazioni di cotesti esseri popolarono la superficie del globo nelle diverse epoche geologiche.

Ora se domandate come avvennero queste successive metamorfosi, non vi si può rispondere che in due modi: ammettendo cioè la generazione spontanea, o la trasformazione delle specie. Ma siccome nessun osservatore è peranco arrivato a trasformare una specie di animale o vegetabile in un'altra, questa seconda spiegazione non è meno ipotetica della prima, e per questo lato, ipotesi per ipotesi, val tanto abbracciar l'una che l'altra.

Per conseguenza se dall'una parte ci è forza convenire che la generazione spontanea non è dimostrata dalle esperienze intraprese fino a questo giorno, dobbiamo dall'altra riconoscere che nessuna di tali esperienze ne dimostra l'impossibilità. Ci sembra anzi ragionevole lo ammettere come probabile, che quello che una volta certamente avvenne, siasi posteriormente riprodotto pel concorso di cause analoghe che tuttora ignoriamo, salvo a ritenerlo come verità dimostrata, soltanto quando saremo giunti a riprodurre quelle condizioni, ed a confermare la generazione spontanea degli esseri viventi con esperienze dirette.

Descrizione di un nuovo apparecchio per fare l'analisi delle sostanze organiche (*).

Quando le sostanze organiche sono di facile combustione, cioè oruciano senza lasciare un residuo di carbone troppo abbondante, o almeno quando questo residuo brucia facilmente, i resultati dell'analisi elementare sono di un'esattezza che non lascia nulla a desiderare. Ma quando trattasi di corpi difficilmente combustibili, come sono le resine, l'acido ulmico, ecc., la quantità di carbonio indicata dall'analisi è sempre minore di quella che la sostanza organica realmente contiene, e spesse volte la differenza non è minore di 1 $^1/_2$, o anche di 2 per 100.

Nel metodo ordinario tutto l'ossigeno occorrente alla combustione della materia organica è somministrato dall'ossido di rame: a misura che il corpo organico si decompone, l'ossido circostante viene ridotto allo stato metallico, ed il carbone residuo, trovandosi circondato dal rame ridotto che ne impedisce l'ulteriore combustione, resta nel tubo senza convertirsi in acido carbonico. Secondo Dumas si perde ancora del carbonio perchè una porzione di questa sostanza alla temperatura dell'arroventamento si combina col rame formando un carburo metallico, che non è ulteriormente decomponibile. Ma oltre a queste due sorgenti di errore che

(*) Brano di una lezione dettata nella Università di Torino. Il Nuovo Cimento, Vol. V, pag. 321-332 (1857).

tendono a diminuire il carbonio, bisogna annoverarne una terza, che finora era sfuggita all'attenzione dei chimici, e che contribuisce più delle altre a rendere inesatti i resultati dell'analisi. Il miscuglio d'acido carbonico e di vapor d'acqua contenuto nel tubo a combustione dovendo vincere la pressione esercitata dalla soluzione di potassa, s'infiltra a poco a poco nel sughero del turacciolo che serve a congiungere il tubo a combustione col tubo a cloruro di calcio, e sfugge per tal modo all'analisi. S'intende difatti come l'aria contenuta nel sughero, trovandosi tra due pressioni, delle quali l'interna è maggiore dell'esterna, debba venire respinta verso l'esterno, e cedere il posto all'acido carbonico.

Per convincersi dell'esistenza di questa grave sorgente d'errore, basta capovolgere un tubo pieno di mercurio in un bicchiere contenente lo stesso metallo, far pervenire alla sommità del tubo un poco d'acqua di calce, e fissare all'apertura inferiore del tubo stesso, ed al disotto della superficie del mercurio, un turacciolo pochi momenti prima impiegato nell'analisi d'un corpo organico. Se si porta tutto l'apparecchio così disposto sotto la campana della macchina pneumatica, e si fa il vuoto, l'aria rinchiusa nel sughero, dilatandosi, scappa a traverso il mercurio, e si raccoglie alla sommità del tubo, ove venuta in contatto dell'acqua di calce, vi produce un intorbidamento dovuto all'acido carbonico che essa contiene.

1° - L'influenza di tutte queste cagioni di errore che tendono a scemare la quantità di carbonio, restò per molto tempo inosservata, finchè i chimici per calcolare il carbonio delle materie organiche ritennero l'antico peso atomico = 6,13 determinato da Berzelius e Dulong. Deducendo da questo dato la quantità di carbonio contenuta nell'acido carbonico, si commetteva un errore in più, che compensava l'errore in meno dipendente dall'analisi; quindi nella maggior parte dei casi la quantità di carbonio data dall'esperienza si accordava con quella dedotta dal calcolo. Ma dacchè Dumas ebbe dimostrato che il peso atomico del carbonio doveva ridursi a 6,00, quale è adottato oggigiorno da tutti i chimici, si trovò che la quantità di carbonio calcolata sui dati delle antiche analisi era, nella massima parte dei casi, inferiore a quella che le sostanze organiche contengono. Si avvisò allora al modo di evitare ogni perdita

di carbonio, e per raggiungere l'intento, lo stesso Dumas consigliò di completare la combusitione delle materie organiche con una corrente di gas ossigeno.

Dumas propose, e questa pratica è seguita dalla maggior parte dei chimici anche oggigiorno, di mettere in fondo del tubo a combustione del clorato di potassa precedentemente fuso e mescolato con ossido di rame; e di riscaldare questo miscuglio alla fine dell'analisi col doppio scopo di bruciare qualche traccia di carbone sfuggita all'azione comburente dell'ossido di rame, e di scacciare l'acido carbonico ed il vapore acquoso che rimangono nel tubo a combustione.

Per quanto semplice ed efficace possa sembrare questa pratica, essa non va esente da gravi inconvenienti. In primo luogo è assai difficile di ben regolare lo sviluppo dell'ossigeno, giacchè il clorato di potassa si decompone con molta irregolarità: lo sviluppo gassoso ora si accelera, ora si rallenta, e non di rado la soluzione di potassa viene nel primo caso scagliata fuori del condensatore, e nel secondo viene aspirata rapidamente fino a penetrare nel tubo a cloruro di calcio. In secondo luogo il cloruro di potassio che deriva dalla decomposizione del clorato, trovandosi riscaldato ad un'alta temperatura in contatto dell'ossido di rame, dà luogo ad una doppia decomposizione, dalla quale derivano cloruro di rame e ossido di potassio. Il cloruro di rame, essendo volatile, viene trasportato dalla corrente gassosa nel tubo a cloruro di calcio, e ne aumenta il peso. La potassa dal suo canto restando mescolata coll'ossido di rame, allorquando quest'ultimo s'impiega per altre analisi, ritiene una parte dell'acido carbonico allo stato di carbonato. E' chiaro per conseguenza che l'uso del clorato di potassa nelle analisi elementari dei corpi organici, tende a scemarne il carbonio e ad aumentarne l'idrogeno.

Senza starvi ad enumerare tutte le modificazioni introdotte da diversi sperimentatori, e ad indicare minutamente i vantaggi e gli inconvenienti di ciascuna, passo immediatamente a descrivervi un altro metodo che io impiego da più anni, e che al vantaggio di evitare tutti gl'inconvenienti, dei quali vi ho parlato finora, riunisce quello di essere di facilissima esecuzione.

2° - Un tal metodo d'analisi è fondato sull'osservazione, che

la combustione delle materie organiche volatili ha luogo molto più facilmente che quella delle sostanze fisse, perchè mentre queste ultime non si ossidano che a scapito dell'ossido di rame, che vi è immediatamente a contatto, le prime riducendosi in vapore, passano successivamente su tutto l'ossido contenuto nel tubo, e per conseguenza si appropriano l'ossigeno di cui possono aver bisogno per bruciare l'idrogeno ed il carbonio che contengono. Ciò posto, è chiaro che riscaldando una materia organica ad una temperatura capace di decomporla, si formano dei prodotti volatili che passano su tutto l'ossido di rame arroventato, e rimane un residuo di carbone, che vien bruciato da una corrente di gas ossigeno. Donde si vede che in questo metodo d'analisi la sostanza organica si scinde in due parti: l'una volatile, che viene ossidata dall'ossido di rame; l'altra fissa, che si ossida in contatto del gas ossigeno.

D'altronde per impedire che una porzione d'acido carbonico possa infiltrarsi nel sughero ed esservi ritenuta, si aggiusta allo apparecchio d'analisi una specie d'aspiratore, che durante tutto il corso dell'operazione mantiene la pressione interna del gas al disotto della pressione atmosferica.

Nel mio metodo gli apparecchi destinati a condensare l'acqua e l'acido carbonico non differiscono essenzialmente da quelli che s'impiegano nel metodo ordinario. Le principali differenze consistono nella forma e nella disposizione del tubo a combustione, e nell'aggiunta dell'aspiratore or ora accennato.

3° - Il tubo a combustione rappresentato da *ab*, fig. 2, Tav. III è aperto alle due estremità, ha una lunghezza di 80 a 84 centimetri, ed un diametro interno di 15 o 16 millimetri. Acciò possa meglio resistere all'azione del fuoco, questo tubo è ricoperto da un luto d'argilla, ed è rivestito esternamente da una lamina di ottone, la quale serve ad impedire che l'argilla possa distaccarsi. Siccome in tale apparecchio lo stesso tubo viene impiegato per molte analisi, si preferiscono i tubi di Boemia, come quelli che sono meno fusibili di tutti gli altri. Il tubo anzidetto è collocato sopra un fornello di lamiera di ferro della stessa forma di quelli che s'impiegano nel metodo ordinario, ma lungo abbastanza da potervi riscaldare il tubo in tutta la sua estensione. I tre quarti circa della lunghezza di questo tubo sono ripieni d'ossido di rame

in polvere grossolana, ottenuta calcinando un miscuglio d'ossido ordinario e di tornitura di rame ossidata. La parte posteriore del tubo a combustione rimane vuota per una lunghezza di circa 20 centimetri. Per impedire che l'ossido di rame possa spandersi in quest'ultima, esso è ritenuto al posto che deve occupare da due spirali di foglia di rame *ed*. Queste spirali si fanno facilmente ravvolgendo sopra sè stessa una striscia di foglia di rame nel modo indicato dalla fig. 3, Tav. III.

L'estremità anteriore del tubo a combustione si connette con un tubo a cloruro di calcio D, la cui forma si vede rappresentata dalla fig. 1. Si congiunge il tubo a cloruro con un condensatore di Liebig della forma ordinaria, pieno d'una soluzione di potassa caustica a 45° B, e si mette il detto condensatore in comunicazione con un tubo ad U pieno di frammenti di potassa caustica, il cui oggetto è di ritenere qualche traccia di umidità che il gas potrebbe togliere alla soluzione di potassa, diminuendo il peso del condensatore. La potassa solida serve inoltre ad assorbire qualche traccia di acido carbonico, che avesse potuto sfuggire all'azione della potassa liquida. Nell'estremità posteriore del tubo a combustione s'inserisce per mezzo di un turacciolo di sughero un piccolo tubo di vetro ripiegato ad angolo retto, al quale è aggiustato un rubinetto d'ottone. Questo ultimo per mezzo di un tubo di gomma elastica vulcanizzata, è congiunto ad un apparecchio depuratore, il cui oggetto è di ritenere ogni traccia d'acqua e d'acido carbonico che potesse trovarsi nell'ossigeno proveniente dal gasometro. Finalmente per mezzo d'un altro tubo di gomma elastica, si fa comunicare il detto apparecchio depuratore con un gasometro pieno di gas ossigeno.

Le diverse parti di questo apparecchio messe in comunicazione l'una coll'altra, sono rappresentate dalla fig. 1, Tav. III, nell'ordine che occupano quando l'apparecchio è in attività. Non vi descriverò nè il gasometro nè gli apparecchi destinati a condensare l'acqua e l'acido carbonico, perchè non presentano alcun che di particolare. Soltanto credo necessario d'indicarvi le diverse parti del depuratore e dell'aspiratore.

4° - Il depuratore B si compone di una boccia a tre gole *b*, piena per un terzo circa della sua capacità, d'una concentrata so-

luzione di potassa caustica a 45° B.; di un tubo *c* pieno di pomice in piccolissimi frammenti imbevuti della stessa soluzione di potassa che è contenuta nella boccia *b;* di un tubo *ee'* ricurvato ad U e pieno di pezzetti di cloruro di calcio fuso: d'un tubo a sifone *g,* la cui branca interna penetra fino al fondo della soluzione di potassa, mentre l'esterna è immersa in un alberello di vetro *h*, ripieno di mercurio. L'ossigeno proveniente dal gassometro penetra nella boccia a tre gole *b* per mezzo del tubo *d,* gorgoglia nella soluzione di potassa, che lo priva della più gran parte dell'acido carbonico che potrebbe contenere; indi passa nel tubo verticale *c*, e finisce di depurarsi. Poscia penetra nella branca *e'* del tubo ad U, poi nella branca *e,* ove per l'azione del cloruro di calcio si spoglia di tutta l'umidità.

Il tubo verticale *c,* pieno, come si è detto, di pomice imbevuta di una soluzione di potassa, è chiuso alla sua parte superiore con un turacciolo di sughero traversato da due fori, per l'uno de' quali passa un tubo incurvato *n,* che serve a metterlo in comunicazione colla branca *e'* del tubo ad U; l'altro *o* più lungo del primo sporge verticalmente al disopra del tubo *c,* e la sua estremità superiore è chiusa con un piccolo turacciolo. Dopo che questo apparecchio depuratore è stato consecutivamente adoperato per 8 o 10 analisi, e si ha ragione di credere che la soluzione alcalina di cui è imbevuta la pomice, sia soverchiamente prosciugata dal passaggio dell'ossigeno, o quasi saturata dall'acido carbonico, e perciò non più in grado di assorbirne, si apre il tubo *o,* si versa della nuova soluzione di potassa caustica, la quale va a bagnare uniformemente la pomice, l'eccesso cola nella boccia *b*. Per rinnovare la soluzione di potassa contenuta nella boccia a tre gole, si toglie l'alberello *h* pieno di mercurio, si chiude il rubinetto *i,* e si aprono invece i rubinetti *a* e *a'* del gassometro: allora la pressione dell'acqua contenuta nel serbatoio *u,* esercitandosi per mezzo del gas interposto sulla superficie della soluzione alcalina contenuta in *b,* obbliga quest'ultima ad uscire dalla boccia *b,* per mezzo del sifone *g,* e si potrà ricevere in un vaso sottoposto. La nuova soluzione si introduce per mezzo del tubo *o,* adattandovi un imbutino di vetro. È d'uopo intanto avvertire, che in quest'ultima operazione l'aria interna spostata dalla soluzione alcalina, esce per mezzo d'un pic-

colo rubinetto aggiustato all'una delle tre tubulature della boccia *b*, il quale nella figura non si vede, perchè occultato dalla branca *e'* del tubo a cloruro di calcio. Tale rubinetto si apre soltanto nel caso che bisogni introdurre la soluzione alcalina nell'interno dell'apparecchio, e resta chiuso in ogni altra circostanza.

Con questo meccanismo semplicissimo si può in pochi momenti cavare la vecchia soluzione di potassa e rimetterne una nuova in sua vece, senza esser costretti a smontare alcuna parte dell'apparecchio, o a rimuoverlo semplicemente dal posto che occupa. Con tale disposizione si ottiene inoltre il vantaggio di avere sempre pronta una soluzione di potassa satura di gas ossigeno. Mulder difatti ha oservato che quando nelle analisi organiche si termina la combustione in una corrente di gas ossigeno, la potassa liquida contenuta nel condensatore, assorbe questo gas ed aumenta di peso. Un tale inconveniente non è più da temersi se si riempie il condensatore di Liebig con una soluzione di potassa già saturata di gas ossigeno. Nel metodo che io impiego, senza essere obbligato a fare espressamente una tale operazione, mi servo per le analisi successive della soluzione di potassa che ha servito a depurare lo ossigeno delle analisi precedenti.

5° - La parte più importante di questo apparecchio d'analisi è costituita dall'aspiratore, il quale si compone d'una boccia di vetro introdotta in un vaso egualmente di vetro di forma cilindrica. Questi due recipienti sono assicurati invariabilmente e concentricamente l'uno dentro dell'altro per mezzo di una base e di tre regoli di legno, che servono ad impedire gli urti tra la boccia ed il vaso esterno, e per conseguenza la rottura dell'apparecchio. La boccia interna ha un foro nella sua base, per mezzo del quale comunica col cilindro esteriore, e nel collo della stessa è assicurato, per mezzo d'un turacciolo di sughero, un tubo di vetro verticale, al quale si può innestare un tubo di gomma elastica vulcanizzata, che serve a mettere l'aspiratore in comunicazione coll'apparecchio d'analisi. Al vaso cilindrico esterno è aggiustato inoltre un rubinetto. E' chiaro da tale disposizione che se si versa dell'acqua nello spazio anulare compreso fra la boccia interna ed il cilindro esteriore, quest'acqua penetrerà nell'interno della boccia per il foro della base di questa, e s'innalzerà fintantochè sia giunta

alla stessa altezza, sì all'interno come all'esterno. Suppongasi di avere per tal modo riempito d'acqua tanto il cilindro quanto la boccia, e che in tale stato, messa la boccia interna in comunicazione con uno spazio pieno d'aria ed ermeticamente chiuso, si apra il rubinetto e si lasci scolare l'acqua; il liquido contenuto nella boccia si abbasserà nel tempo stesso, ma meno del liquido esterno. Per tal modo tra il liquido interno e l'esterno resterà una differenza di pressione la quale operando in senso inverso della pressione atmosferica, deve dilatare l'aria interna e diminuirne la forza elastica, finchè quest'ultima sia capace di fare equilibrio ad una pressione, che sarà uguale a quella dell'atmosfera meno la pressione d'una colonna d'acqua rappresentata dalla differenza di livello dei due liquidi. E' chiaro da ciò, che potendosi aumentare a piacere questa differenza, facendo sgorgare più o meno acqua dal cilindro esterno, si può diminuire a piacere la forza elastica dei gas contenuti nell'apparecchio, o in altri termini, rendere più o meno prevalente la pressione esterna.

6° - Per fare l'analisi elementare d'una sostanza organica con questo apparecchio, si comincia dal disseccare il tubo a combustione, applicando dei carboni accesi su tutta la sua lunghezza, ed in tale stato vi si fa passare una corrente d'ossigeno o d'aria atmosferica proveniente dal gassometro A, e spogliata d'ogni traccia d'umidità nell'apparecchio depuratore B. D'altra parte si pesano separatamente il tubo a cloruro di calcio D, il condensatore a potassa liquida E, ed il tubo a potassa solida F. La sostanza destinata all'analisi si pesa in un tubicino chiuso, come nel metodo ordinario, se ne fa cadere una certa quantità in una navicella di porcellana, e quando l'apparecchio è raffreddato, s'introduce la navicella nella parte posteriore del tubo a combustione. In seguito della detta navicella di porcellana s'introducono due spirali di foglia di rame precedentemente arroventata, e poi lasciate raffreddare fuori del contatto dell'aria, col doppio oggetto di ossidarne la superficie e di spogliarla da ogni traccia d'umidità. Alla parte posteriore del tubo a combustione si assicura solidamente per mezzo d'un turacciolo di sughero il tubo *x*, e si chiude il rubinetto. Finalmente si congiungono insieme le altre parti dell'apparecchio nel modo rappresentato dalla fig. 1, ad eccezione dell'aspi-

ratore G, che si mette in comunicazione col tubo F soltanto allorchè la materia organica comincia a decomporsi.

Per fare un'analisi elementare con questo apparecchio, si cuopre di carboni accesi la parte anteriore del tubo a combustione fino alla distanza di 20 centimetri circa dal luogo ove è collocata la materia organica, limitando l'azione del calore per mezzo dei parafuochi *m*, *m'*, *m''*.

Quando la prima porzione del tubo è arroventata, si situano dei carboni accesi all'estremità posteriore del fornello, procedendo a poco a poco verso la materia organica, finchè quest'ultima cominci a decomporsi, il che si deduce dall'accelerarsi dello sviluppo gassoso a traverso la potassa liquida, e dal vedere apparire nel tubo a cloruro un poco di rugiada a piccola distanza dal tappo di sughero che serve a connetterlo col tubo a combustione. Appena questi segni si manifestano, si adatta l'aspiratore G al resto dell'apparecchio, per mezzo d'un tubo di gomma elastica, che alla sua estremità porta un piccolo tubo *p* pieno di frammenti di potassa caustica, la quale serve ad impedire che l'aria umida dell'aspiratore G possa venire in contatto della potassa contenuta nel tubo F, ed aumentarne il peso. Indi per mezzo del rubinetto annessovi si fa sgorgare dal detto aspiratore una certa quantità d'acqua, finchè il liquido interno rimanga 5 centimetri circa al di sopra dell'esterno. Si chiude poscia il rubinetto dell'aspiratore, e si continua la combustione della materia organica, avanzando il fuoco in modo che la decomposizione accada lentamente, e senza uno sviluppo troppo rapido di gas. Quando tutta la materia organica è decomposta, e che il tubo a combustione è coperto di carboni in tutta la sua lunghezza, si apre il rubinetto *i*, che mette in comunicazione il tubo a combustione col depuratore B, poi si apre il rubinetto del gassometro. L'ossigeno che esce da quest'ultimo giunge nel depuratore, ove si spoglia di qualunque traccia d'acqua e d'acido carbonico; così depurato penetra nel tubo a combustione, e brucia compiutamente il carbone contenuto nella navicella di porcellana, trasformandolo in acido carbonico. Quando tutto il carbone è bruciato, ed il gas passa nel condensatore, senza diminuire sensibilmente di volume, si toglie l'aspiratore, e si continua a far passare ossigeno per lo spazio di 8 o 10 minuti onde avere la

certezza che tutto l'acido carbonico è stato scacciato dal tubo a combustione; dopo ciò l'analisi è terminata.

Prima intanto di ripesare gli apparecchi in cui si sono condensati l'acqua e l'acido carbonico prodotti dalla combustione della materia organica, è mestieri scacciare l'ossigeno che vi è contenuto, e surrogarlo coll'aria atmosferica. Senza tale precauzione il peso degli apparecchi si troverebbe aumentato, essendo l'ossigeno più pesante dell'aria.

Ricondotti per tal modo nelle condizioni primitive, si pesano separatamente il tubo a cloruro di calcio D, il condensatore a potassa liquida E, il tubo a potassa solida F, ed il tubicino colla materia organica. L'aumento di peso del condensatore di Liebig e del tubo a potassa solida, presi insieme, indicheranno la quantità di acido carbonico prodotta dalla combustione. L'aumento del tubo a cloruro esprimerà l'acqua proveniente dalla combustione dell'idrogeno della sotanza analizzata. Finalmente la diminuzione di peso del tubicino che contiene la materia organica, rappresenterà la quantità di quest'ultima sottoposta all'analisi. Si avranno con ciò tutti i dati per calcolare la composizione del corpo analizzato.

7° I principali vantaggi del metodo che vi ho descritto finora sono i seguenti:

a) L'uso dello aspiratore, mantenendo per tutta la durata dell'esperienza la pressione interna al disotto di quella dell'atmosfera, dall'una parte impedisce che alcuna traccia di gas possa infiltrarsi nei pori del sughero, e dall'altra, anche nel caso che per imperfezione dei turaccioli o per qualunque altra causa, l'apparecchio non fosse ermeticamente chiuso, non vi sarebbe da temere alcuna perdita. Vi dirò anzi a questo proposito, che ho fatto espressamente dei saggi, impiegando turaccioli di sughero che chiudevano imperfettamente, e che ciò non ostante i risultati dell'analisi sono stati così esatti come se l'accennata causa d'errore non fosse esistita.

b) L'ossido di rame arroventato nel tubo stesso e prosciugato in una corrente gassosa, non ritiene il menomo vestigio d'umidità, e per conseguenza la determinazione dell'idrogeno con questo metodo va esente da qualunque causa di errore.

c) La corrente di gas ossigeno che si fa passare nel tubo a combustione, brucia ogni traccia di carbone, sicchè la navicella di porcellana che conteneva la materia organica resta bianchissima alla fine dell'analisi. D'altra parte si evitano i prodotti di decomposizione che derivano dalla reazione dell'ossido di rame sul clorato di potassa allorchè, per ottenere una corrente d'ossigeno, s'introduce questo sale nel tubo a combustione.

d) La corrente di gas ossigeno, riossidando tutto il rame ridotto durante l'analisi, lascia l'apparecchio nelle condizioni primitive, per modo che finita la prima analisi, se ne può incominciare una seconda, poi una terza.

e) L'apparecchio d'analisi una volta montato, può servire per così dire, indefinitivamente, e collo steso tubo a combustione si possono eseguire da 8 a 12 analisi, se s'impiegano dei tubi francesi di vetro verde; ma se ne possono fare un numero molto maggiore, se si fa uso di tubi di Boemia.

f) Finalmente il principale e più importante vantaggio di questo metodo, oltre alla grande facilità dell'esecuzione, consiste nella sicurezza dei risultati; di guisa che non accade mai che una esperienza vada fallita, salvo nel caso di accidenti impreveduti, come rotture, introduzione fortuita di corpi estranei nel tubo a combustione, ecc. ecc.

Vedete per conseguenza, che sebbene a prima giunta un tale apparecchio possa sembrarvi complicato per il numero delle diverse sue parti, e per il posto che occupa, pure se riflettete che una volta montato rimane sempre nello steso luogo, e può adoperarsi quasi indefinitivamente cambiando di tanto in tanto il solo tubo a combustione, converrete volentieri che il piccolo inconveniente che vi ho accennato, è ampiamente compensato dai vantaggi che procura la sua stessa immobilità.

Il metodo d'analisi che vi ho descritto, s'impiega indistintamente per determinare la composizione di tutte le materie organiche, nè si richiede alcuna speciale modificazione dipendente dalla maggiore o minore facilità con cui esse bruciano, di guisa che i corpi fissi e molto ricchi di carbonio si analizzano colla stessa facilità di quelli che sono volatili poco carburati. Anche nel caso in cui la sostanza organica contiene azoto, non vi sono gravi in-

Fig. 1ª

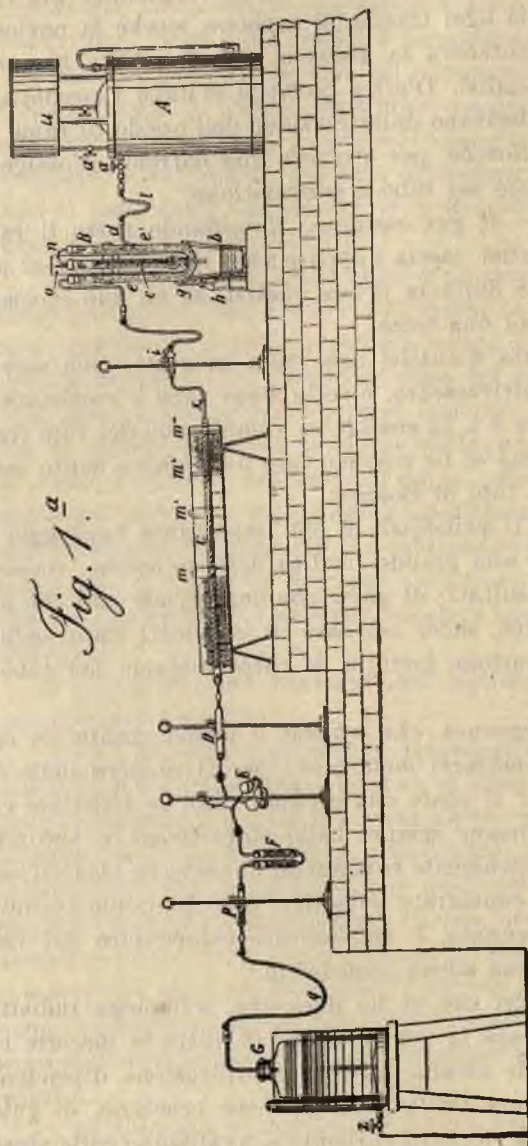



Fig. 2ª

Fig. 3ª

convenienti da temere, perchè la decomposizione della materia organica ha luogo fuori del contatto dell'ossido di rame, e l'azoto si sviluppa in gran parte allo stato d'ammoniaca, che pervenuta in contatto dell'ossido arroventato, si converte in acqua ed in gas azoto. Tuttavia per evitare ogni produzione accidentale di biossido, sopratutto quando si analizzano sostanze che contengono l'azoto sotto forma di acido nitrico o nitroso, conviene mescolare la sostanza azotata col rame in polvere finissima, ottenuta riducendo l'ossido di questo metallo per mezzo del gas idrogeno. A tal fine, dopo di avere introdotta la sostanza organica nella navicella di porcellana, si finisce di empire la cavità di quest'ultima col rame ridotto, e s'introduce il tutto nel tubo a combustione.

I corpi semplici allo stato libero sono costituiti da molecole diatomiche. - Nel reagire scambievolmente non si combinano, ma si decompongono reciprocamente (*).

Finora si ammetteva che il cloro, il bromo, l'iodo, il fluore dall'una parte, e dall'altra l'idrogeno ed i metalli, fossero allo stato libero costituiti da un solo atomo, che si rappresentava coi simboli Ch, Br, I, F, H, M; e che quando questi corpi reagivano l'uno sull'altro, formavano per combinazione diretta i composti HCh, HBr, HI, HF, MCh, MBr. ecc. Io spero potervi dimostrare che le formule di tali elementi allo stato libero sono rappresentate da una molecola composta di 2 atomi, e che i corpi elementari, come si ammettono nella teorica di Lavoisier, non sono stati ancora ottenuti allo stato d'isolamento e forse non si otterranno nemmeno in avvenire. Per quanto strana una tale proposizione possa sembrarvi a primo aspetto, io spero potere indurre nella vostra mente il convincimento che essa non è che l'enunciazione di una legge generale già presentita e vagamente enunciata prima d'ora, ma che in questi ultimi anni è stata sostenuta da vari illustri chimici, e principalmente da Gerhardt. Agli argomenti addotti finora, ne aggiungerò alcuni altri, che se non m'inganno, mi sem-

(*) Senza averne chiesta licenza al nostro Amico e Collega riproduciamo questo brano di una sua Lezione, perchè il soggetto nuovo e importante del medesimo, ci è parso trattato con molta lucidità e forza d'argomenti. Il Nuovo Cimento, Vol. VI, pag. 24-31 (1857).

brano tali da non lasciare alcun dubbio sull'esattezza della medesima.

Prima di tutto se rammentate l'analogia che in altra occasione abbiamo cercato di stabilire tra il fenomeno della sostituzione e quello dell'accoppiamento, ricorderete senza dubbio che queste due espressioni non sono che due modi diversi di enunciare una stessa legge, e che p. es. i derivati nitrici della naftalina si possono tanto considerare come generati per la sostituzione di NO^4 all'idrogeno di tale sostanza, quanto come prodotti dell'accoppiamento dell'acido nitrico colla naftalina. Se ravvicinate tale reazione a quella che il cloro spiega sulla stessa sostanza, e se convenite meco che esse appartengono allo stesso ordine di fenomeni, dovrete altresì convenire che il cloro libero dev'essere rappresentato colla formula ChCh. Ed invero, se una sola molecola d'acido nitrico, agendo sulla naftalina, si scinde in due parti, l'una delle quali s'impiega ad eliminare l'idrogeno, l'altra a sostituirlo, bisognerà egualmente ammettere che durante la reazione del cloro il doppio ufficio sia adempiuto da una sola molecola di questo agente. E siccome dall'altro canto il cloro in parte si combina all'idrogeno per formare HCh, ed in parte si unisce agli elementi della naftalina in surrogazione dell'idrogeno, formando $C^{20}H^7Ch$, per mantenere l'analogia tra questa reazione e quella prodotta dall'acido nitrico, bisognerà ammettere che i due atomi di cloro costituivano una sola molecola = ChCh.

Se il cloro allo stato libero fosse rappresentato da Ch soltanto, non si intenderebbe per qual ragione la minima quantità di questo corpo che s'impiega nei casi di sostituzione sia sempre eguale a due atomi. La nota reazione del cloro sull'ossido di mercurio, di cui vi ho parlato in altra circostanza (1) conferma viemaggiormente la stessa proposizione. Ed invero, mentre dall'una parte l'ossido di mercurio si scinde in ossigeno ed in metallo, la molecola del cloro si scinde egualmente in due parti, delle quali l'una si combina col mercurio allo stato di elemento elettronegativo, l'altra coll'ossigeno allo stato di elemento elettropositivo. La più semplice deduzione che si può trarre da questa esperienza consiste nel

(1) Corso di Chimica Organica; I, 53.

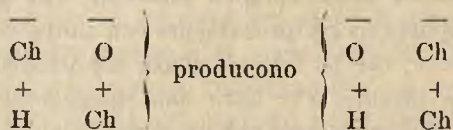
riguardare il cloro libero come una molecola costituita da due atomi, l'uno elettropositivo, l'altro elettronegativo.

Alla stessa conseguenza conduce l'osservare che il cloro libero opera sulle basi alcaline precisamente come le combinazioni del cloro con altri radicali; così il cloruro di benzoile si scinde in due parti, delle quali l'una, combinandosi all'ossigeno, forma acido benzoico, l'altra unendosi al metallo, forma un cloruro. In un modo consimile il cloruro di cianogeno si converte in cloruro ed in cianato; il cloruro di iodo, in cloruro e iodato. Finalmente il cloro nelle stesse condizioni si trasforma in cloruro e clorato, o in cloruro ed in ipoclorito, a seconda della natura della base che si adopera.

Un argomento che mi sembra di maggior peso nell'attuale quistione si desume dall'azione reciproca dell'acido idroclorico sopra alcuni ossiacidi del cloro e particolarmente sull'acido ipocloroso. Ricorderete dalla chimica minerale, che queste due sostanze si decompongono reciprocamente con tanta facilità, appena venute in contatto, che la loro esistenza simultanea è incompatibile nello stesso liquido. Per dare una spiegazione di tale fenomeno, bisognerebbe ammettere che un corpo combinato possa agire chimicamente sopra un altro in un modo più energico di quello che faccia allo stato libero. Sapete difatti che l'affinità del cloro per l'idrogeno è così grande, che decompone immediatamente quasi tutti i corpi idrogenati, e che dall'altra parte l'acido idroclorico è un composto stabilissimo. Ora questo stesso acido idroclorico che non viene decomposto dall'ossigeno libero, nemmeno ad un'alta temperatura, lo è invece dall'ossigeno dell'acido ipocloroso, anche alla temperatura ordinaria, sicchè si forma acqua e cloro libero. Una tale reazione è non solo inesplicabile, ma anche contraddittoria, se si rappresenta il cloro libero col simbolo Ch, giacchè in tal caso l'affinità dell'ossigeno combinato per l'idrogeno dell'acido idroclorico, dovrebb'essere minore che allo stato di libertà. Nel primo caso difatti, acciò l'ossigeno dell'acido ipocloroso possa combinarsi coll'idrogeno dell'acido idroclorico è necessario che superi non solo l'affinità del cloro per l'idrogeno, ma anche quella del cloro al quale trovasi vincolato.

Tutto ciò vi dimostra che nel fenomeno in esame all'affinità

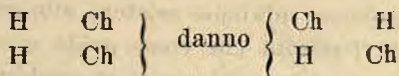
dell'ossigeno dell'acido ipocloroso per l'idrogeno dell'acido idroclorico, si aggiunge un'altra forza che concorre a produrre lo stesso risultato, la quale basta non solo a controbilanciare l'affinità con cui l'ossigeno dell'acido ipocloroso è ritenuto dal cloro, ma anche rinforzare l'affinità dell'ossigeno dell'acido ipocloroso per l'idrogeno dell'acido idroclorico, e questa forza non può essere altro che l'affinità del cloro elettronegativo dell'acido idroclorico per il cloro elettropositivo dell'acido ipocloroso. Questa spiegazione che, per quanto a me sembra, è la sola ammissibile, conduce a riguardare il fenomeno come un caso di doppia decomposizione, nel quale, come in tutti gli altri casi analoghi, si generano due nuovi composti diversi da quelli adoperati. Nel caso in esame l'uno de' prodotti è il cloro stesso, che differisce dai composti ordinari, soltanto perchè le due parti costituenti sono della stessa natura. Si ha difatti:

$$\left.\begin{array}{cc}\overline{Ch} & \overline{O}\\ + & + \\ H & Ch\end{array}\right\} \text{producono} \left\{\begin{array}{cc}\overline{O} & \overline{Ch}\\ + & + \\ H & Ch\end{array}\right.$$

Le stesse considerazioni potendosi applicare sotto tutti i rapporti agli altri alogeni, si ha che il bromo, l'iodo, il fluore si debbono egualmente rappresentare allo stato libero colle formule BrBr; II; FF.

Le combinazioni dell'idrogeno danno materia a considerazioni della stessa natura, dalle quali risulta che l'idrogeno libero ha una formula diversa da quello combinato, e che mentre bisogna rappresentare il primo con HH, il secondo invece dev'essere espresso dal simbolo H. Si conosce un composto d'idrogeno e rame che ha per formula Cu^2H, il quale, messo in contatto coll'acido idroclorico, produce una viva reazione, in cui il rame si converte in cloruro, e l'idrogeno tanto dell'acido idroclorico, quanto dell'idruro di rame, si sviluppa allo stato gassoso. Se per ispiegare questo fenomeno si volesse ammettere che l'affinità del metallo per il cloro dell'acido idroclorico è la causa della decomposizione, una tale ipotesi sarebbe contraddetta dall'osservare che il rame allo stato

libero non esercita sull'acido idroclorico alcuna azione decomponente. Questa reazione è evidentemente analoga a quella che ha luogo tra l'acido idroclorico e l'acido ipocloroso, e la spiegazione che abbiamo adottata per quest'ultima, vale anche per la prima.

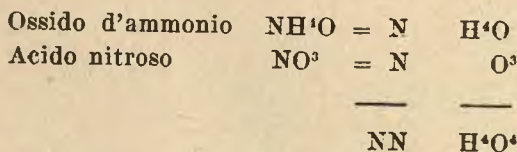
Da ciò adunque risulta che l'idrogeno, non meno che il cloro, è costituito da molecole biatomiche rappresentate dalla formula HH, in cui un atomo fa l'ufficio di elemento elettronegativo, l'altro di elemento elettro positivo, e che quando l'idrogeno ed il cloro reagiscono l'uno sull'altro, per formare acido idroclorico, danno luogo a una doppia decomposizione. Questo modo d'interpretare la produzione dell'acido idroclorico è inoltre convalidato da una altra considerazione. L'acido idroclorico e gli altri idracidi racchiudono allo stato di gas una quantità d'idrogeno e di corpo alogeno uguale alla metà del proprio volume, o in altri termini, un volume d'idrogeno ed un volume di cloro, combinandosi insieme, danno origine a due volumi di acido idroclorico. Questo fatto, in apparenza così semplice, sarebbe inesplicabile, laddove si ammettesse che il cloro e l'idrogeno, prima di vincolarsi scambievolmente, fossero costituiti da un solo atomo. Ed invero, se i corpi aeroformi contengono sotto lo stesso volume un egual numero di particelle materiali, siano atomi, siano molecole, come risulta dalle considerazioni altrove esposte ([1]), il prodotto della reazione avendo un volume eguale alla somma dei componenti, e per conseguenza doppio di ciascuno, deve contenere un numero parimente doppio di molecole. Siccome d'altronde ciascuna molecola d'acido idroclorico HCh racchiude un atomo di cloro ed un atomo d'idrogeno, naturalmente consegue che nell'acido idroclorico vi è un numero di atomi di cloro e di atomi d'idrogeno doppio di quello delle molecole di cloro e d'idrogeno impiegate per ottenerlo; il che si può soltanto spiegare coll'ammettere, che il cloro e l'idrogeno allo stato libero risultino da molecole formate da due atomi, e che nell'atto della reazione si stabilisca una doppia decomposizione tra le molecole dell'uno e quelle dell'altro:

$$\left.\begin{matrix} H & Ch \\ H & Ch \end{matrix}\right\} \text{ danno } \left\{\begin{matrix} Ch & H \\ H & Ch \end{matrix}\right.$$

([1]) Corso di Chimica organica; p. 171.

Acciò possiate formarvi una giusta idea del valore di questo argomento, che è di gran peso nella quistione attuale, sarà forse utile riferire questi rapporti di volume, indicati finora in termini generali, ad una unità di misura. Supponete adunque di mettere un litro di cloro in contatto d'un litro d'idrogeno: otterrete due litri di acido idroclorico. D'altra parte chiamate *n* il numero delle particelle materiali (atomi o molecole) contenute in un litro di gas idrogeno, è chiaro che un litro di gas cloro conterrà egualmente un numero *n* di atomi o di molecole di cloro, e che nel prodotto della reazione = 2 litri, vi saranno 2^n molecole di acido idroclorico = =HCh, ossia 2^n atomi di cloro e 2^n atomi d'idrogeno. Dal che chiaramente si deduce che *n* molecole d'idrogeno, e *n* molecole di cloro impiegate per fare l'acido idroclorico, si sono convertite in 2^n atomi dell'uno e 2^n atomi dell'altro, e che per conseguenza ciascuna molecola si è scissa in due atomi.

Ciò che vi ho detto del cloro e degli altri alogeni dall'una parte, dell'idrogeno e dei metalli dall'altra, vale anche per l'azoto, e per conseguenza per il fosforo, per l'arsenico, per l'antimonio, il che mi è facile dimostrarvi con altri esempi della stessa natura di quelli che ho citati finora, tra i quali mi contenterò di addurne uno solo. Sapete che l'ammoniaca è un corpo stabilissimo, e che non si potrebbe decomporre per mezzo dell'ossigeno ,a meno di far passare un miscuglio de' due gas in un tubo rovente. Un composto discretamente stabile è ancora l'acido nitroso, ed in tutti i casi non si potrebbe decomporre per mezzo del gas idrogeno all'ordinaria temperatura, e nemmeno al calore dell'acqua bollente. Ciò posto, se saturate l'acido nitroso coll'ammoniaca, vedrete anche a freddo svilupparsi del gas azoto, per la decomposizione reciproca de' due corpi, e se riscaldate, anche moderatamente, la soluzione, vedrete la decomposizione aver luogo con tale rapidità, che se il nitrito d'ammoniaca momentaneamente prodotto non conteneva eccesso di acido, o di base, non resterà nella soluzione la più piccola traccia d'ammoniaca, o di acido nitroso. I componenti del nitrito di ammoniaca non possono adunque esistere allo stato di combinazione, non ostante l'affinità che come acido e come base hanno l'uno per l'altro; ma i loro elementi si combinano sotto altra forma, costituendosi in uno stato d'equilibrio più stabile rappre-

sentato dall'acqua e dall'azoto, che derivano dalla loro decomposizione reciproca:

Ossido d'ammonio	NH^4O =	N	H^4O
Acido nitroso	NO^3 =	N	O^3
		——	——
		NN	H^4O^4

Come si potrebbe spiegare che l'idrogeno combinato dell'ammoniaca o dell'ossido d'ammonio operi più energicamente sullo ossigeno dell'acido nitroso, di quello che faccia l'idrogeno libero? Come viceversa s'intenderebbe che l'ossigeno combinato dell'acido nitroso possa appropriarsi l'idrogeno dell'ammoniaca, sulla quale l'ossigeno libero non ha azione? Evidentemente la decomposizione dell'acido nitroso e dell'ammoniaca dovrebbe essere più difficile per l'azione dell'idrogeno e dell'ossigeno combinati; e se l'esperienza prova il contrario, non si può fare a meno di ammettere che un'altra forza operi nel tempo stesso e nello stesso senso della prima, la quale non è altro che l'affinità dell'azoto dell'ammoniaca per quello dell'acido nitroso. Donde consegue che l'azoto libero è costituito anche esso da molecole diatomiche = NN, le quali nell'atto che si combinano, si scindono in due, come le molecole de' corpi alogeni, dell'idrogeno e de' metalli.

LEGGE E REGOLAMENTO SULLE SCUOLE ELEMENTARI NELLE PROVINCIE NAPOLETANE

GENNAIO 1861

Legge sulla istruzione elementare

IL LUOGOTENENTE GENERALE DEL RE NELLE PROVINCIE NAPOLETANE

Sulla proposizione del Consigliere di Luogotenenza incaricato del Dicastero dell'istruzione pubblica;
Udito il parere della Consulta;

DECRETA:

CAPITOLO I.

Oggetto dell'insegnamento.

Art. I. L'istruzione elementare è di due gradi, inferiore e superiore.

L'insegnamento del grado inferiore comprende l'insegnamento religioso, la lettura, la scrittura, l'aritmetica elementare, il sistema metrico e la lingua italiana.

L'istruzione superiore comprende, oltre lo svolgimento delle materie del grado inferiore, le regole della composizione, la calligrafia, la contabilità, la geografia elementare, l'esposizione de' fatti più notevoli della storia nazionale, i doveri sociali, le prime nozioni di scienze naturali, massime quelle che si applicano agli usi della vita.

Oltre le materie sovraccennate, s'insegneranno nelle scuole maschili superiori, i primi elementi della geometria e del disegno lineare, e nelle scuole femminili di 1.° e 2.° grado i lavori donneschi.

Art. II. Il corso inferiore ed il superiore si compiono ciascuno in due anni, e si dividono in tante classi distinte quanti sono gli anni di corso. Le materie da insegnarsi in ciascuna delle quattro classi saranno specificate in appositi programmi. L'insegnamento sarà affidato a tanti maestri o maestre quante sono le classi. Dove non vi saranno che scuole della sola prima categoria e per ristrettezza di mezzi l'insegnamento fosse affidato ad un solo istitutore, questi dovrà dividerlo in due classi distinte.

Art. III. L'istruzione elementare è data gratuitamente in tutt'i comuni.

Per essere ascritto al 1.° corso in qualità di allievo regolare, bisogna aver compiuto l'età di cinque anni, ed esser vaccinato.

Art. IV. Le scuole comunali elementari sono dirette da' rispettivi Municipii, i quali dovranno delegarne la vigilanza ad una commissione composta di tre a cinque cittadini scelti fra i padri di famiglia del comune, anche fuori del Corpo Municipale.

Art. V. In ogni comune vi sarà almeno una scuola elementare del grado inferiore pe' fanciulli, ed un'altra per le fanciulle.

Una simile scuola sarà parimenti aperta, almeno per una porzione dell'anno nelle borgate o frazioni di comune, che hanno oltre a cinquanta fanciulli dell'uno e dell'altro sesso atti a frequentarle, e che non possono, a cagione della distanza o d'altro impedimento, profittare della scuola comunale.

Il Ministro potrà concedere a' comuni poveri di fare accordi co' limitrofi per partecipare in intiero o solo in parte alle scuole che sono stabilite ne' medesimi, ovvero di valersi degli stessi maestri per le loro diverse scuole.

In ogni caso nessun maestro potrà essere adibito a più di due scuole.

Art. VI. Le scuole elementari del grado superiore maschili dovranno stabilirsi in tutti i comuni che hanno oltre 3000 abitanti di popolazione agglomerata, non calcolando le borgate.

Art. VII. Una classe non potrà comprendere più di settanta allievi. Quando questo numero verrà oltrepassato, il Municipio

provvederà, od aprendo una seconda scuola in altra parte del territorio, o dividendo per classi, in sale distinte, la prima. In quest'ultimo caso l'insegnamento della classe inferiore potrà essere affidato ad un sotto-maestro, dipendente dal maestro principale.

Art. VIII. Alla fine d'ogni semestre vi sarà in ogni scuola comunale un esame pubblico, nel quale gli allievi saranno interrogati, ciascuno sopra le materie insegnate nella propria classe. Il parroco li esaminerà sull'istruzione religiosa, e perciò si metterà d'accordo sul tempo e sul luogo col Municipio.

Art. IX. I genitori e coloro che ne fanno legalmente le veci hanno obbligo di procacciare a' loro figli de' due sessi l'istruzione elementare inferiore, e quando non li mandano alle scuole pubbliche, debbono dimostrare che vi provvedono altrimenti.

Art. X. A cominciare dall'età di 6 anni, nessun fanciullo può mancare alla scuola o assentarsene per qualche tempo, se non per circostanze particolari e col permesso dell'autorità municipale.

A principio dell'anno scolastico il sindaco manderà alla Commissione la nota de' fanciulli pervenuti all'età prescritta dalla legge. La Commissione comunale inviterà i loro genitori ad adempiere a quest'obbligo, e in caso d'inadempimento, per la prima volta farà loro un'ammonizione. In caso d'ostinazione, dopo un mese, farà affiggere nella chiesa e nella casa comunale i loro nomi, che saranno letti pubblicamente dal parroco in Chiesa in ogni prima domenica del mese.

Art. XI. I padri di famiglia, che trasandano l'obbligo prescritto dall'articolo precedente, non potranno ottenere soccorsi di pubblica beneficenza, come maritaggi per le loro figliuole, soccorsi da' monti frumentarii, ecc.; e non saranno adoperati ne' lavori pubblici, nè in alcun pubblico ufizio.

CAPITOLO II.

Idoneità e doveri de' maestri.

Art. XII. L'insegnamento nelle scuole maschili è dato da maestri, e nelle femminili da maestre, che debbono essere muniti di patente d'idoneità, e di un attestato di moralità. Le patenti

d'idoneità non si ottengono che per esame, e sono date dal Governo.

Art. XIII. Le scuole, che sono aperte solo una parte dell'anno, potranno, in difetto di candidati muniti di patente regolare, essere affidate a persone, che saranno dal regio ispettore distrettuale riputate abili a tale ufficio.

Art. XIV. L'attestato di moralità sarà rilasciato dal sindaco del comune in cui il candidato dimora, e nel caso in cui non vi abiti da oltre due anni, dovrà riportare un simile attestato dal sindaco del comune in cui avrà precedentemente abitato.

Art. XV. Nessun maestro, prima che abbia compiuto 18 anni, nessuna maestra prima che abbia compiuto i 17, possono essere chiamati a reggere una scuola pubblica elementare.

Art. XVI. L'elezione de' maestri e delle maestre, purchè abbiano le condizioni prescritte dalla legge, spetta esclusivamente a' Municipii, i quali dovranno rimettere la nomina al rispettivo consiglio provinciale d' istruzione pubblica per l' approvazione. Allorchè, verificatasi una mancanza, i municipii per lo spazio di un mese non provvedono alla nomina del maestro o maestra mancante, il Governo li nominerà di officio. Lo stesso farà quante volte l'individuo nominato dal municipio non avrà i requisiti prescritti dalla legge.

Art. XVII. Ogni elezione, quando tra l'Eletto ed il Municipio non siasi convenuto di più breve tempo, s'intenderà fatta per un triennio. Allo scadere del primo triennio il maestro potrà esser confermato per un secondo triennio od anche per un periodo più lungo.

Quando in via d'eccezione (art. XIII) si nomini un maestro non provvisto di patente d'idoneità, la nomina s'intenderà fatta per un anno.

Art. XVIII. Contro gli insegnanti incolpati di negligenza abituale, di trasgressione a' doveri che loro sono imposti dalle leggi e da' regolamenti scolastici, o di fatti onde sia gravemente compromessa la loro riputazione o la loro moralità, potranno, secondo la gravità de' casi, esser pronunciate le seguenti pene:

1.° La censura, che consiste in una dichiarazione formale della mancanza commessa e del biasimo incorso. Essa non sarà

pronunciata che nel caso in cui siano tornate vane le esortazioni del sindaco o dell'ispettore.

2.° La sospensione dall'uffizio, la quale consiste nel divieto fatto all'istitutore di esercitare le sue funzioni nella scuola cui era addetto: essa è di due gradi.

Quella del 1.° grado si estende da 15 giorni fino a sei mesi.

Quella del 2.° da sei mesi a due anni.

La pena della sospensione tanto di 1.° quanto di 2° grado importa la privazione dello stipendio pel tempo in cui dura, e questo tempo non è computato per gli anni di servizio.

L'interdizione non è che la sospensione a vita di tutti i dritti e vantaggi conferiti dalla nomina, accompagnata dal divieto di dar lezione.

Tale divieto, a seconda della gravità de' casi, ora è limitato al comune in cui la pena venne pronunciata, ora si estende a tutti gli altri comuni dello Stato.

Art. XIX. Le pene sono pronunciate dal Consiglio provinciale per le scuole, sentita prima la difesa dell'incolpato.

Contro le deliberazioni portanti la pena della sospensione di 2.° grado o l'interdizione può l'imputato appellarsi al Consiglio generale di pubblica istruzione.

Art. XX. La rinuncia volontaria dell'incolpato, tuttochè accettata, non impedisce nè interrompe i procedimenti iniziati o da iniziarsi contro di lui per fatti che possono dar luogo all'applicazione della pena della sospensione o dell'interdizione scolastica.

Art. XXI. In caso d'urgenza è data facoltà all'Ispettore di sospendere provvisoriamente quel maestro che non potrebbe senza grave inconveniente continuare nelle sue funzioni.

CAPITOLO III.

Stipendi, sussidii e pensioni.

Art. XXII. Per determinare gli stipendii e le pensioni da assegnarsi a' maestri ed alle maestre, le scuole elementari si dividono in sei classi, avuto riguardo al diverso grado di agiatezza

del comune in cui sono stabilite; ed a seconda della classe a cui appartengono i maestri percepiscono uno stipendio, il cui minimo è fissato dalla tabella.

Per i sottomaestri il minimo dello stipendio non sarà che metà di quello de' maestri della stessa classe.

Art. XXIII. Il grado di agiatezza de' diversi comuni, che dovrà servire di base a tale classificazione, sarà regolato sui proventi delle imposte dirette e le rendite proprie di ciascuno di essi, avuto riguardo alle spese obbligatorie cui sottostanno, e principalmente a quelle che sono poste a loro carico da questa legge.

Art. XXIV. Le scuole comunali di ciascuna provincia saranno classificate, secondo le norme preaccennate, da' Governatori, sentiti i Municipii, ed avuto il parere de' Consigli provinciali per le scuole.

Art. XXV. Per le scuole stabilite ne' comuni o nelle borgate aventi una popolazione inferiore a 500 abitanti, e per quelle che restano aperte solo una porzione dell'anno, è fatta facoltà a' Municipii di stabilire, salvo l'approvazione dell'Autorità superiore, lo stipendio da assegnarsi agl'insegnanti.

Art. XXVI. I comuni provvedono agli stipendi de' maestri e delle maestre, alle spese occorrenti per lo stabilimento e la conservazione delle rispettive scuole colle rendite destinate alla istruzione elementare, colle entrate proprie, coll'imposta comunale ordinaria.

Art. XXVII. La provincia, e quando questa non possa lo Stato, verranno in soccorso di quei comuni, a cui la ristrettezza dell'entrate impedisce di sottostare al carico stabilito dall'articolo precedente.

In ogni caso i sussidii non saranno concessi che con speciale destinazione a profitto di luoghi e di scuole determinate.

Art. XXVIII. A fine di provvedere all'avvenire degl'istitutori delle scuole classificate quando non saranno più in grado di prestare utilmente i loro servigi, verrà istituita pei maestri elementari una cassa particolare, i cui statuti saranno determinati con decreto regio.

CAPITOLO IV.

Delle scuole private.

Art. XXIX. I cittadini in cui concorrono i requisiti voluti da questa legge per essere eletti a reggere una scuola pubblica elementare, sono abilitati a tenere in proprio nome un istituto privato dello stesso ordine, salvo il produrre all'Ispettore gli altri titoli comprovanti la capacità legale e la moralità. La licenza terrà luogo di titolo di capacità.

Art. XXX. Le persone che insegnano a titolo gratuito nelle scuole festive per i fanciulli poveri, o nelle scuole elementari per gli adulti, od in quelle dove si fanno corsi speciali per gli artigiani, sono dispensate dal far constare la loro idoneità.

Disposizioni transitorie.

Art. I. I maestri e le maestre elementari non provvisti di patente d'idoneità potranno esser mantenuti per un anno, quante volte l'Ispettore sopra informazioni raccolte e sopra esame sommario trovi l'istitutore raccomandabile sì dal lato della morale che della capacità, e ne proponga la conservazione. Alla fine del primo anno i maestri non saranno ulteriormente mantenuti in ufficio se non siansi muniti della patente d'idoneità.

Art. II. Per la prima volta i maestri delle scuole municipali maschili e femminili saranno eletti sopra una terna presentata dal Municipio per mezzo dell'Ispettore al Consiglio Superiore e la nomina sottoposta all'approvazione del Ministro, salvo il disposto dell'articolo precedente.

Art. III. Se dopo un mese dalla pubblicazione di questa legge, i municipii non avranno provveduto alla fondazione delle scuole, potrà il Ministro procedere d'autorità ad aprirle, obbligando i comuni a far le spese, e quando a questi manchino i fondi, la provincia.

TABELLA

(annessa all'articolo 22)

1.° Minimo degli stipendii

Scuole elementari inferiori				*Scuole elementari superiori*			
		1.° grado	2.° grado			1.° grado	2.° grado
1.ª	classe	800	900	1.ª	classe	1000	1200
2.ª	»	750	800	2.ª	»	900	1000
3.ª	»	650	700	3.ª	»	800	900
4.ª	»	550	600	4.ª	»	700	800
5.ª	»	500	550	5.ª	»	600	700
6.ª	»	500	500	6.ª	»	600	600

Art. XXXI. I Consiglieri di Luogotenenza per l' istruzione pubblica, per l'interno e per le finanze sono incaricati della esecuzione del presente decreto.

Napoli, 7 Gennaio 1861.

Firmato — FARINI.

Il Consigliere di Luogotenenza
incaricato del Dicastero
dell'istruzione pubblica
Firm. — R. Piria

Il Consigliere di Luogotenenza
incaricato del Dicastero
di grazia e giustizia
Firm. — G. Pisanelli.

Regolamento per i maestri e le maestre delle Scuole elementari

Scuole.

Art. 1. I maestri elementari avranno l'obbligo di uniformarsi a' programmi annessi al presente regolamento.

Art. 2. Le scuole elementari si aprono il 5 di novembre di ciascun anno e terminano il 30 agosto. Ne' paesi dove i fanciulli sono impediti di frequentare le scuole nella stagione estiva per attendere alle faccende de' campi, l'insegnamento si può cominciare prima del tempo stabilito, e anche essere abbreviato quando la proposta sia fatta dal Municipio ed approvata dal Consiglio provinciale per le scuole.

Art. 3. E' vacanza ne' giorni festivi, nelle solennità civili e ne' giovedì di ogni settimana. Se nella settimana s'incontrerà un'altra festa, non vi sarà vacanza nel giovedì.

Art. 4. La scuola durerà due ore e mezzo la mattina, e due la sera, ad eccezione de' comuni alpestri ne' quali, per circostanze speciali riconosciute dal Municipio e con approvazione del Consiglio provinciale fosse stabilito un orario diverso, o ridotto ad una sola lezione al giorno.

Art. 5. I Parrochi potranno visitare le scuole elementari della propria Parrocchia, ed interrogare gli allievi sulla Dottrina Cristiana e sulla Storia Sacra che venne insegnata dal maestro della classe.

Art. 6. Per l'ammissione alle classi, gli aspiranti o dovranno presentare un certificato di promozione ottenuto in una pubblica scuola, o sottostare ad un esame.

Art. 7. L'ammissione alla prima classe e le promozioni da una classe all'altra avranno luogo in principio dell'anno scolastico. Dovranno però riceversi nel corso dell'anno, nelle classi per le quali sono riconosciuti idonei, i fanciulli che per legittime cagioni provengono da altre scuole pubbliche, o da privato insegnamento.

Esami.

Art. 8. Gli esami nelle scuole elementari saranno dati alla fine dell'anno scolastico. Essi verseranno sulle materie insegnate nell'anno, e saranno in iscritto e verbali.

I temi degli esami in iscritto dove saranno più maestri verranno dettati dal maestro che dovrà ricevere gli allievi nell'anno successivo. La correzione delle pagine verrà fatta in comune da' maestri sotto la presidenza del Sindaco, o di un delegato municipale. Agli esami verbali interverrà anche il Parroco del luogo, il quale interrogherà sulle parti insegnate del Catechismo e della Storia Sacra.

Art. 9. Corrette le pagine e terminati gli esami verbali si procederà alla votazione nella quale ciascun esaminatore disporrà di dieci punti. Sono necessarii sei decimi per la promozione.

Art. 10. Gli allievi che avranno raggiunto l'idoneità riceveranno un attestato di promozione sottoscritto dal maestro della classe e dal Sindaco. I non promossi potranno ripetere l'esame all'apertura dell'anno scolastico.

Maestri elementari.

Art. 11. I maestri elementari sono nominati da' Consigli comunali ed approvati da' Consigli provinciali per le scuole, a norma della legge.

Art. 12. Nell'insegnamento delle materie proprie di ciascuna classe i maestri elementari debbono attenersi a' testi prescritti ed approvati dall'autorità scolastica superiore. Nei casi dubbii o difficili si rivolgeranno per le opportune istruzioni all'ispettore distrettuale.

Art. 13. Il maestro elementare deve sempre trovarsi nella scuola prima degli alunni, ed uscirne l'ultimo. Egli veglia che gli alunni intervengano alla scuola colla massima nettezza, ammonisce i negligenti, ed in caso di recidiva ne avverte i genitori. Non può mancare alla scuola senza legittima causa, e quando non potrà recarvisi, ne avviserà il Sindaco.

Art. 14. Noterà i risultati de' lavori e delle lezioni, il progresso degli alunni in decurie conformi al modulo che verrà stabilito. I voti delle varie colonne si segneranno con numeri progressivi dal 1.° al 10.°

Art. 15. Prima di chiudere la scuola ciascun maestro presenterà al Sindaco le decurie ed una relazione particolarizzata del suo insegnamento. In questa relazione indicherà i risultati generali e particolari della sua scuola, dirà se abbia esaurito il programma, ed in caso negativo ne spiegherà le cagioni. Copia di questa relazione ne invierà all'ispettore distrettuale.

Mezzi di disciplina e premi nelle Scuole elementari.

Art. 16. I mezzi di disciplina che si possono usare progressivamente nelle scuole elementari sono i seguenti:

1.° Ammonizioni private e pubbliche.

2.° Ripetizione de' lavori malfatti.

3.° Avviso per iscritto a' genitori, o a chi ne fa le veci.

4.° Allontanamento dello studente da' suoi compagni con obbligo di star in piedi in un luogo determinato.

5.° Licenziamento provvisorio dalla scuola nel caso che disubbidisca, o manchi di rispetto, od abbia cagionato qualche grave disordine.

6.° Relazione al Sindaco, e conseguente ammonizione in presenza di tutta la scuola.

7.° Sospensione dalla scuola per un tempo determinato pronunciata dal Sindaco.

8.° Esclusione assoluta dalla scuola pronunciata dal Sindaco. — Di questa vi sarà appello al Consiglio provinciale per le scuole. — Tutte le pene corporali sono assolutamente vietate.

Art. 17. Per incoraggiare i giovani docili e distinti, i maestri li propongono come degni di premio. I premii consistono in attestati di merito sottoscritti dal maestro e dal Sindacò accompagnati da libri provvisti a spese del Municipio. — Gli allievi potranno rendersi distinti per tre motivi: per istudio, per morale, e per pulitezza.

Scuole femminili.

Art. 18. L'insegnamento nelle scuole femminili è conforme a quello delle scuole maschili, ed è soggetto alle medesime regole.

Art. 19. Le allieve saranno esercitate non meno di un'ora, e non più di due al giorno ne' lavori di maglia e di cucito.

Art. 20. In ciascun comune saranno nominate dal Municipio alcune ispettrici fra le signore del paese, le quali visiteranno settimanalmente e per turno le scuole medesime, e negli esami finali daranno il voto sopra i lavori donneschi presentati dalle allieve.

Art. 21. Si osserveranno in tutto il resto le istruzioni e le discipline prescritte per le scuole maschili.

Ordinamento delle Scuole.

Art. 22. Le scuole debbono essere salubri, con molta luce, in luoghi tranquilli e decenti per ogni riguardo, ed adatte per l'ampiezza al numero degli allievi che le frequentano.

Art. 23. Ogni scuola dovrà essere fornita de' seguenti oggetti.

1.° Banchi da studio con sedili in numero sufficiente per tutti gli allievi.

2.° Tavola con cassetta a chiave e seggiuola pel maestro.

3.° Armadio con chiave per riporre libri, scritti, ecc.

4.° Stufa o caminetto per riscaldamento della stanza.

5.° Calamaio pel maestro, e calamai infissi per gli allievi.

6.° Un quadro rappresentante le unità fondamentali e le misure effettive del sistema metrico decimale.

7.° Un Crocefisso e il ritratto del Re.

8.° Una lavagna.

Art. 24. Oltre a ciò le classi superiori dovranno avere:

1.° Un globo terrestre.

2.° Carte per l'insegnamento della geografia, specialmente il mappamondo, e le carte rappresentanti l'Europa e l'Italia.

3.° Tavole rappresentanti oggetti che spettano a' primi elementi delle scienze naturali.

4.° Modelli in rilievo de' principali solidi geometrici.

Art. 25. La prima classe dovrà avere:

1.° I cartelloni per l'insegnamento della lettura conformi al sillabario di cui si servono gli alunni.

2.°Il pallottoliere per insegnare più facilmente la numerazione.

Art. 26. Il comune dovrà provvedere a sue spese alla custodia, alla decenza ed alla pulitezza delle scuole e fornire il maestro de' registri conformi a' moduli stabiliti.

Art. 27. Mancando una scuola di alcuna delle condizioni suaccennate o di convenienti arredi, l'ispettore distrettuale inviterà il comune a provvedervi, e quando l'invito rimanga inefficace farà istanza presso il capo della provincia per un provvedimento ufficiale.

Degli ispettori.

Art. 28. Il regio ispettore distrettuale rappresenta il Governo in ciascun distretto per tutto ciò che riflette le scuole elementari. L'ispettore deve risiedere nel capoluogo del distretto.

Art. 29. Niuno in avvenire potrà essere nominato ispettore se non avrà dato prove di speciale capacità nell'insegnamento normale od elementare.

Art. 30. L'ispettore visita per dovere due volte l'anno le scuole primarie del suo distretto. Oltre a ciò eseguisce quelle visite che gli sono straordinariamente commesse dal Dicastero di pubblica istruzione, dal Consiglio provinciale, o dall'Intendente.

Art. 31. L'ispettore deve trovarsi alla sua residenza almeno alla metà di ottobre per assistere co' suoi consigli i Municipii che ricorressero a lui per nomine di maestri, ed ordinamenti di scuole. Prima di aprir la sua visita ne farà partecipe il Consiglio provinciale e l'ispettore speciale delle scuole elementari.

Art. 32. Giunto nel luogo dell'ispezione, l'ispettore domanda al Sindaco informazioni rispetto alle scuole ed a' maestri. Nel caso in cui vi fossero accuse contro questi procura di accertarsene dalle persone più probe del paese.

Art. 33. Nelle visite esamina se il locale è sano e bene illu-

minato, capace di contenere i ragazzi che frequentano la scuola, se vi siano banchi sufficienti e ben disposti, se la scuola sia provvista delle lavagne, de' cartelloni, e degli altri attrezzi necessari.

Art. 34. Mancando di qualche arredo l'ispettore rappresenta al Sindaco i bisogni della scuola, e lo prega a soddisfarli. Esso potrà dare gli opportuni consigli perchè le spese siano fatte più utilmente. Ove nulla ottenga ne riferisce al Consiglio provinciale perchè intrometta l'autorità del Capo della provincia.

Art. 35. Nota su di un apposito registro lo stato materiale della scuola, lo stipendio di ciascun maestro, ed il numero de' fanciulli che la frequentano nell'inverno e nell'estate. Tiene nota ancora dell'età, della patria e della condizione di ciascun maestro, e della data della sua patente d'idoneità.

Art. 36. Si informa della condotta morale di ciascun maestro, ne osserva attentamente i modi ed il tratto, il metodo d'insegnamento, lo zelo e le cure che ha per l'educazione de' suoi allievi, e per la disciplina della scuola. Assiste alle sue lezioni, e gl'indica in privato i suoi difetti. Osserva se il maestro si prepara alle sue lezioni, se prepara l'ordine de' lavori per la scuola, la loro distribuzione nelle varie sezioni in modo che tutte siano simultaneamente occupate, e si attiene a' programmi, ecc.

Art. 37. Osserva ancora se il maestro è presente all'ingresso degli allievi, se sta nella scuola durante il tempo prescritto, se tiene esattamente le decurie ed i registri, se tratta con pazienza ed amorevolezza i fanciulli.

Art. 38. Prima di partire dal luogo comunica al Municipio il risultato delle sue osservazioni, suggerisce i miglioramenti che occorrono, e lo prega d'invigilare se il maestro mette in pratica i consigli datigli.

Art. 39. Terminata la visita ne fa accurata relazione al Consiglio provinciale, ne promuove le occorrenti disposizioni. Rimette una copia della sua relazione all'ispettore speciale delle scuole primarie. Il rapporto consiste in una descrizione generale e particolare dell'istruzione elementare nel suo distretto, notando ancora se qualche giovanetto è degno, per le sue disposizioni naturali d'ingegno, di particolare considerazione.

Art. 40. L'ispettore non può assentarsi dal suo distretto senza permesso dell'ispettore generale.

Dicastero della istruzione pubblica.

Il Consigliere di Luogotenenza incaricato del Dicastero della pubblica istruzione;

Vista la legge del 7 gennaio del corrente anno sulla istruzione elementare approva i regolamenti e i programmi per le scuole elementari maschili e femminili pubblicati in conformità della suddetta legge, i quali cominciano fin da oggi ad essere in pieno vigore.

I maestri e le maestre elementari, gl'ispettori distrettuali ed i Municipi sono obbligati ad eseguirli puntualmente ognuno per la parte che lo riguarda.

Napoli Gennaio 1861.

Il Consigliere di Luogotenenza
Incaricato del Dicastero della pubblica istruzione

R. Piria

Programmi per le quattro classi dell'insegnamento elementare

PRIMA CLASSE

RELIGIONE.

Lezioni orali del Catechismo su' principali misteri della Fede, e brevi racconti di Storia Sacra che si faranno oralmente dal maestro e saranno ripetuti da' fanciulli.

LINGUA ITALIANA.

Lettura per sillabazione graduata, corrente con buona pronunzia ed a senso.

Nomenclatura degli oggetti più familiari, traducendo in italiano i vocaboli del dialetto.

Scrittura.

Formazione di lettere, di sillabe e di parole.

Scrittura sotto dettatura.

Regole pratiche d'ortografia.

ARITMETICA.

Numerazione parlata e scritta fino al cento.

Addizione e sottrazione fino a cento.

ESERCIZI DI MEMORIA.

SECONDA CLASSE

RELIGIONE.

Piccolo Catechismo della diocesi.

Storia Sacra fino alla liberazione di Egitto narrata per sommi capi dal maestro e ripetuta da' fanciulli.

Cenni sui fatti del Nuovo Testamento relativi alle lezioni del Catechismo.

LINGUA ITALIANA.

Lettura spedita ed a senso.
Spiegazioni de' vocaboli e del concetto di ciò che si legge.
Continuazione degli esercizii di scrittura sotto dettatura.
Analisi grammaticale.
Coniugazione di verbi.
Brevi e facili componimenti per imitazione.

ARITMETICA.

Numerazione.
Addizione,
Sottrazione,
Moltiplicazione, e
Divisione de' numeri intieri e decimali.
Problemi analoghi.

ESERCIZI DI MEMORIA.

ESERCIZI DI CALLIGRAFIA.

TERZA CLASSE

RELIGIONE.

Prima e seconda parte del Catechismo della diocesi.
Storia Sacra sino alla venuta del Redentore.

LINGUA ITALIANA.

Lettura.
Grammatica.
Analisi grammaticale e principi di analisi logica.
Componimenti
Narrazioni e descrizioni.

ARITMETICA.

Calcolo delle frazioni ordinarie.
Nozioni del sistema legale de' pesi e misure.
Nomenclatura geometrica.
Corpi solidi, rotondi, piani, aree, angoli, superficie.

DISEGNO LINEARE.

DOVERI SOCIALI.

Doveri verso la famiglia.
Rispetto, ubbidienza, aiuto a' genitori.
Doveri verso la società.
Osservanza delle leggi, rispetto all'ordine pubblico ed alla proprietà.
Doveri verso la patria.

NOMENCLATURA GEOGRAFICA.

ESERCIZI DI MEMORIA.

ESERCIZI DI CALLIGRAFIA.

QUARTA CLASSE

RELIGIONE.

Ripetizione di tutto il Catechismo e della Storia Sacra dell'antico Testamento. Storia Sacra del Testamento nuovo.

LINGUA ITALIANA.

Ripetizione e compimento della grammatica.
Analisi grammaticale e logica del periodo.
Componimenti.
Racconti tratti dalla Storia italiana, lettere, moduli di conti.

ARITMETICA.

Teoria delle proporzioni - Regole del tre semplici e composte. Analoghi problemi.

Prime nozioni di geometria piana e solida.

Misura de' solidi de' tre corpi rotondi, delle superficie - Applicazione del sistema metrico.

DISEGNO LINEARE.

PRIME NOZIONI DI GEOGRAFIA.

Divisione del Globo - Idea generale e particolare dell'Europa - Nozioni particolari sull'Italia.

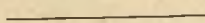
NOZIONI ELEMENTARI D'AGRICOLTURA.

Industria e spiegazione de' principali fenomeni.

DOVERI SOCIALI.

Doveri dell'uomo e doveri del cittadino sopratutto in relazione collo Statuto fondamentale del Regno.

ESERCIZI DI MEMORIA.

ESERCIZI DI CALLIGRAFIA.

LETTERE DI RAFFAELE PIRIA

Firenze, 15 Maggio 1849.

Carissimo amico,

A Marsiglia non conosco nessuno, ma spero che a quest'ora Cuppari, col quale parlai in proposito, vi avrà già provveduto di lettere. Vi accludo due lettere per Parigi, le quali son certo vi saranno utilissime. Avrei potuto farvene altre; ma le ho credute inutili, perchè meno efficaci. Vi raccomando sopratutto Le Blanc che è il più caro giovane che io abbia mai conosciuto, ed egli potrà mettervi in relazione con chi volete. Non so se Gerhardt si trovi a Parigi. Nel caso affermativo, fatemelo sapere, perchè scriverò anche a lui . . . .

Veniamo ora a noi: sapete che sono franco per natura, per cui vorrete tollerare che vi parli con franchezza.

Vedo che siete facile ad esaltarvi, come facile a scoraggiarvi. Tempo fa mi scriveste da Giarre con una convinzione così profonda intorno al felice risultato della causa siciliana, che quasi mi trattaste come un detrattore del valore dei siciliani: disgraziatamente l'esito ha giustificato i miei timori di allora. Io amo, ho amato sempre la causa italiana e sono disposto a qualunque sacrifizio; ma sono certo d'altronde che un popolo che si ama non si deve adulare; ma invece dirgli parole severe e mostrargli senza riguardo i suoi difetti e i suoi errori. Un popolo che non può misurare con lo sguardo l'estensione di pericoli che lo minacciano, guardarli imperterrito e prepararsi, è un popolo che non può risorgere. Quello che io vi diceva allora di Messina mi era sugge-

rito da questo sentimento e le notizie di cui vi parlavo mi erano state riferite da persona che venne in Toscana dopo aver combattuto alle barricate di Messina. Le sciocchezze che si commisero allora e, sopratutto, quella di accumulare un immenso materiale di guerra in una piazza che per la sua posizione doveva necessariamente cadere in mano del nemico, mostrano abbastanza che non vi erano in Sicilia uomini speciali che avessero conoscenza delle cose militari; e che il Governo fidava tutto sull'entusiasmo popolare. Io non credo che tutto debbasi aspettare dalla disciplina e nulla dall'entusiasmo delle masse; ma nemmeno ho in queste una cieca fiducia; massime poi quando trattasi di una guerra lunga, in cui è necessario combattere molte fazioni e con varia fortuna: le masse allora si sbandano, e dopo una sconfitta non si riorganizzano più. La campagna di Lombardia ci ha dato delle lezioni che certamente non saranno perdute per lo avvenire. Ma lasciamo le recriminazioni: tutti gli Italiani abbiamo commesso errori ed ora ne piangiamo le conseguenze, e d'altra parte un popolo che per secoli ha tenuto in mano la rocca non si addestra immediatamente alle armi.

Deploriamo il passato e impariamo per l'avvenire.

Dite di non pensare più alla politica, perchè ormai tutto è finito. Io vi dico che ora si comincia, sì perdio, ora si comincia. Noi passeggiamo sopra un vulcano che sta per aprirsi: guardate la Germania, l'eroica Ungheria, la Polonia e la stessa Francia e vi convincerete che ho ragione. Mi direte che la Francia repubblicana marcia a gran passi verso la restaurazione, è vero, ma appunto dalla violenza dei mezzi che adopera per reggersi, bisogna misurare l'estensione del pericolo che minaccia l'attuale governo. Credetemi, ora si comincia, e quando la lotta s'impegna tra i popoli e il despotismo, i primi hanno tutto da guadagnare perchè dopo la disfatta tosto o tardi risorgono, l'ultimo invece ha tutto da perdere perchè dopo una disfatta non risorgerà più.

E chi sa che prima che questa mia vi arrivi, le condizioni della Francia non siano completamente mutate. Gli avvenimenti di Roma fanno tutto sperare. I francesi tollerano facilmente il dispotismo, ma non il disonore; e se la Francia non ripara la condotta disonorevole e sleale che ha tenuto coi Romani, il nome

francese sarà svergognato per sempre. Questa verità così triviale pare non sia capita dagli uomini che reggono i destini della Francia e sopratutto da colui cui la sorte volle punito colla più amara delle ironie dandogli un nome illustre, voglio dire il così detto Napoleone Bonaparte.

A Pisa, a Livorno, a Lucca vi sono i tedeschi che si comportano al solito. A Livorno sinora sono stati fucilati 150 individui: questo per ora. Io sono a Firenze, ma non so quanto potrò rimanervi, perchè forse verranno anche qui. In tal caso non so dove andrò: sempre però in luogo ove non sono quei cari angioletti.

Addio per ora. Scrivetemi da Parigi e credetemi vostro aff.mo amico

R. Piria.

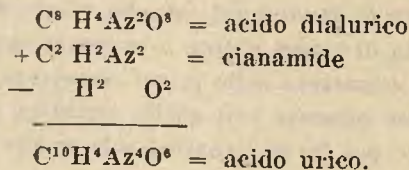
Pisa, 25 luglio 1852.

Carissimo amico,

Sono veramente manchevole verso di voi, non solo per non aver risposto a tante lettere che mi avete scritte, ma ancora per avere mancato di ringraziarvi dei prodotti che mi rimetteste la prima e la seconda volta. Mi pareva che il miglior modo di dimostrarvi la mia riconoscenza fosse quello di adoperarli, ed avendo impiegato la cianamide che mi rimetteste la prima volta avevo ottenuto un risultato tanto straordinario, che mi posi immediatamente a prepararne della nuova; ma avendo operato quando i calori dell'estate erano già cominciati ed essendomi servito per preparere il cloruro di cianogeno del metodo di Wurtz, ho incontrato tali difficoltà ed ho provato tale incomodo respirando vapori di acido idrocianico e di cloruro di cianogeno, che ho stimato prudente di rimettere queste esperienze all'inverno venturo. Finalmente quando mi giunse il secondo saggio di cianamide che mi rimetteste a richiesta di Bertagnini, non ho voluto consumarlo imprudentemente pria di essere giunto a superare certe difficoltà di pratica che avevo incontrato nelle prime esperienze, tanto più che non spero di potere ottenere con quella quantità di sostanza un prodotto sufficiente per farne l'analisi, solo mezzo di risolvere la questione.

Ma non voglio più lungamente tenere sospesa la vostra curiosità, per cui vi dirò di che cosa si tratta, cominciando dal punto da cui sono partito. Sapete il numero prodigioso di corpi che deri-

vano dalle metamorfosi dell'acido urico, non ostante ignoriamo ancora il legame che li riunisce insieme ed all'acido urico da cui derivano: ecco il problema che mi sono proposto di risolvere; fare in una parola per l'acido urico ciò che è stato fatto per la salicina e per la populina, o in altri termini indagare la costituzione molecolare dell'acido urico. Sapete d'altra parte che l'acido urico in contatto dell'acido nitrico a freddo produce una reazione nettissima; si sviluppa un miscuglio di azoto e acido carbonico a volumi eguali, cristallizza dell'allossana e nell'acqua madre resta nitrato d'ammoniaca: questo è il fatto capitale, che debitamente approfondito dà la chiave della costituzione dell'acido urico e spiega tutte le altre metamorfosi di questo corpo. Ragionando dietro i principii che ho esposti nel lavoro sulla salicina l'acido urico deve racchiudere due gruppi i quali in contatto dell'acido nitrico danno l'uno l'allossana, l'altro azoto, acido carbonico e nitrato d'ammoniaca nel tempo stesso. Lo sviluppo dell'azoto indica chiaramente l'azione dell'acido nitroso sopra un gruppo amidico, che per maggior chiarezza indicherò con *a*, mentre chiamerò *b* l'altro gruppo che si converte in allossana. Ciò posto, che cosa sarà il gruppo *b*? Poichè dall'acido nitrico risulta acido nitroso, che va ad agire pel gruppo amidico *a*, è chiaro che il gruppo *b* ha tolto all'acido nitrico 2 equivalenti di ossigeno per convertirsi in allossana, e per conseguenza *b* sarà allossana meno 2 equivalenti di ossigeno, ossia $C^8H^4Az^2O^{10}—O^2=C^8H^4Az^2O^8$, ora $C^8H^4Az^2O^8$ è l'acido dialurico. Ammettiamo adunque che l'uno de' gruppi molecolari, e propriamente *b*, sia l'acido dialurico, sarà facile vedere quale sarà il gruppo *a*; applicando la nota legge degli accoppiamenti, si avrà dunque:

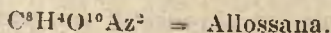
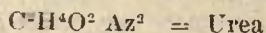
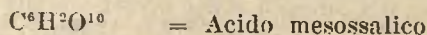
$$
\begin{array}{lcl}
C^8\,H^4Az^2O^8 & = & \text{acido dialurico} \\
+C^2\,H^2Az^2 & = & \text{cianamide} \\
—\quad H^2\quad O^2 & & \\
\hline
C^{10}H^4Az^4O^6 & = & \text{acido urico.}
\end{array}
$$

Ciò ammesso, intendete come la cianamide in contatto dell'acido nitroso debba scindersi in azoto e in acido cianico, il quale in contatto dell'acido nitrico si risolve in nitrato d'ammoniaca ed

in acido carbonico. Infine l'acido nitrico si scinderebbe in $AzO^3 + O^2 : AzO^3 + C^2H^2Az^2 + HO = AzH^3 + Az^2 + C^2O^4$. Per verificare tale ipotesi bisognava fare l'acido urico coll'acido dialurico e colla cianamide, e questa appunto è l'esperienza che ho tentato. Persuaso intanto che non sarei riuscito combinando insieme i due corpi, ho pensato che vi sarebbe maggior probabilità di successo se l'uno di essi almeno avesse incontrato l'altro allo stato nascente; quindi ho disciolto nell'acqua cianamide ed allossana, e nel liquido ho fatto passare dell'acido solforoso, sperando che l'azione riduttrice di questo ultimo bastasse a convertire l'allossana in acido dialurico, il quale incontrando la cianamide, vi si potesse accoppiare, producendo l'acido urico. Ecco il risultato dell'esperienza: sulle prime nessun cambiamento visibile; dopo alcune ore si depositò una polvere bianca, ma in quantità assai piccola rispettivamente ai corpi impiegati. Questa polvere è cristallina e possiede tutto l'aspetto dell'acido urico. Trattata coll'acido nitrico si ottiene coll'evaporazione del liquido un residuo di un bel color rosso esattamente identico con quello che si formò coll'acido urico naturale sottomesso allo stesso trattamento in un'esperienza comparativa. E' solubile nella potassa caustica, la soluzione è precipitata dagli acidi e dallo stesso acido carbonico, come si osserva nell'acido urico. Questi saggi fanno presumere con molta probabilità che il corpo ottenuto sia identico coll'acido urico naturale, ma finchè non ne avrò fatto l'analisi, non si possono ritenere che come semplici indizii, ragione per cui vi prego di non parlarne.

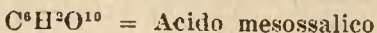
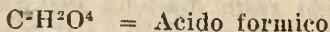
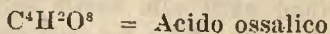
Questo è il risultato che ottenni in una prima esperienza; ma avendo tentato di riprodurlo colla cianamide preparata da noi nel laboratorio, ottenni un risultato totalmente diverso, o per dir meglio non ottenni il precipitato che nella prima esperienza avevo riguardato come acido urico artificiale. Meravigliato di questa differenza volli esaminare il liquido evaporandolo, ed ottenni un residuo cristallino che coll'azione della barite si scinde in acido solforoso ed in una sostanza organica indeterminata che restano uniti alla barite sotto forma insolubile, mentre nel liquido resta disciolta dell'urea. Questi stessi cristalli si formano disciogliendo nell'alcole dell'allossana e dell'urea in rapporti equivalenti e facendo passare nel liquido del-

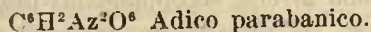
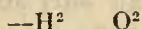
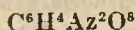
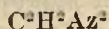
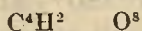
l'acido solforoso. Da ciò dunque è chiaro che la cianamide restando per molto tempo disciolta sotto l'influenza dell'acido solforoso si converte in urea e da quel momento in poi la formazione dell'acido urico è impossibile. Ciò spiega perchè nella prima esperienza la quantità del prodotto ottenuto non corrispondeva a quella delle sostanze impiegate, e perchè nella seconda non ottenni traccia di acido urico. Nel riprendere questi tentativi, bisogna fare in modo che la cianamide resti nel maggior tempo possibile in contatto degli altri ingredienti prima di convertirsi in urea. Ed a questo proposito vi sarei tenuto se mi diceste qualche cosa di ciò che avete osservato intorno ai caratteri della cianamide, e massimamente delle influenze che accelerano o ritardano la sua conversione in urea. Se credete che gli acidi la favoriscono, invece di acido solforoso, impiegherò un solfito alcalino. Se vi è un limite di temperatura necessario perchè la metamorfosi avvenga, cercherò di mantenermi al di sotto, ecc.

Questo per l'acido urico. Ora andando avanti colle stesse considerazioni, si può riguardare l'allossana come un prodotto dell'accoppiamento dell'acido mesossalico coll'urea. Difatti

$$
\begin{array}{ll}
C^6H^2O^{10} & = \text{Acido mesossalico} \\
C^2H^4O^2\,Az^2 & = \text{Urea} \\
-H^2O^2 & \\
\hline
C^8H^4O^{10}Az^2 & = \text{Allossana.}
\end{array}
$$

Difatti i prodotti di decomposizione dell'allossana sotto l'influenza degli alcali sono acido mesossalico, acido carbonico e ammoniaca, e basta scaldarla con una soluzione di acetato di piombo perchè si sdoppi producendo mesossalato di piombo e urea.

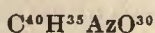
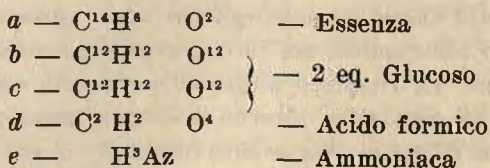
L'acido mesossalico stesso nascerebbe dall'accoppiamento dell'acido formico coll'acido ossalico o in altri termini sarebbe un acido ossaloformico bibasico.

$$
\begin{array}{ll}
C^4H^2O^8 & = \text{Acido ossalico} \\
C^2H^2O^4 & = \text{Acido formico} \\
-H^2O^2 & \\
\hline
C^6H^2O^{10} & = \text{Acido mesossalico}
\end{array}
$$

Ho tentato difatti di scindere l'acido mesossalico riscaldandolo con acido solforico piuttosto concentrato, ed ho ottenuto nel recipiente un liquido che racchiudeva una forte proporzione di acido formico, il che starebbe a confermare l'idea di sopra enunciata. Ho tentato pure di fare sinteticamente l'acido mesossalico scaldando in tubi chiusi un miscuglio di acido idroclorico, acido ossalico e acido idrocianico, ma in due esperienze separate i tubi fecero esplosione. La ritenterò adunque prendendo maggiori precauzioni. Non vi dirò altro intorno a questo argomento perchè non si tratta che d'ipotesi ; ma se sarò fortunato in queste ricerche e se l'esperienze si verificheranno, vedrete quali conseguenze si possono dedurre sulla costituzione molecolare dell'acido urico. Quella che io propongo dà ragione di tutte le metamorfosi, difatti la produzione dell'acido parabanico si collega allo sdoppiamento dell'acido mesossalico, da cui nasce l'acido ossalico, che resta accoppiato colla cianamide formando il così detto acido parabanico.

$$\begin{array}{l} C^4H^2\ \ O^8 \\ C^2H^2Az^2 \\ C^6H^4Az^2O^8 \\ -H^2\ \ O^2 \\ \hline C^6H^2Az^2O^6 \text{ Adico parabanico.} \end{array}$$

I parabanati si trasformano col semplice riscaldamento delle loro soluzioni ne' corrispondenti ossalurati, perchè la cianamide assimilandosi H^2O^2 diviene urea, e quest'ultima accoppiata coll'acido ossalico, costituisce l'acido ossalurico, il quale si scinde colla massima facilità ne' gruppi generatori.

Sapete che vi era molto buio sulla metamorfosi dell'amigdalina. W. e L. hanno trovato fra i prodotti zucchero di canna, acido idrocianico, idrobenzoile e due corpi indeterminati. Per sodisfare all'esigenza dell'equazione hanno ammesso che debba prodursi ancora dell'acido formico. Esaminando attentamente i prodotti della decomposizione sotto l'influenza della sinaptasi, non ho potuto ottenere altro che zucchero d'uva (e non di canna) acido idrocianico ed essenza. L. e W. ammettono che per 1 eq. di amigdalina

si formi 1/2 eq. di zucchero: dosando i prodotti ho trovato invece che se ne produce il quadruplo, cioè 2 eq. Questa circostanza dà la chiave dell'enigma, e la costituzione dell'amigdalina diviene semplicissima:

a —	$C^{14}H^{6}$	O^{2}	— Essenza
b —	$C^{12}H^{12}$	O^{12}	— 2 eq. Glucoso
c —	$C^{12}H^{12}$	O^{12}	
d —	$C^{2}H^{2}$	O^{4}	— Acido formico
e —	$H^{3}Az$		— Ammoniaca

$$C^{40}H^{35}AzO^{30}$$

Da cui bisogna sottrarre l'acqua formata.

Se chiamate *n* il numero delle molecole che si accoppiano, gli equivalenti d'acqua eliminati saranno 2 (n—1). Applicando questa legge al caso in esame, avremo $C^{40}H^{35}AzO^{30}—8HO=C^{40}H^{27}AzO^{22}$ Amigdalina. Supponete che per mezzo di appropriati reagenti si possano da questo gruppo complesso eliminare successivamente i diversi gruppi primitivi, resteranno gli altri accoppiati insieme dando origine a nuovi prodotti. Supponete che se ne possano eliminare due resteranno diversi accoppiamenti degli altri tre, e se ne venissero eliminati tre resterebbero gli altri accoppiati a due a due. Così la teoria fa vedere che dall'amigdalina si potrebbero ottenere non meno di 25 prodotti, cioè *bcde, acde, abde, abce, abcd, abc, bcd, cdc, ace, abe, bde, bce, ade, acd, abd, ab, ac, ad, ae, bc, bd, be, cd, ce, de,* alcuni de' quali sono stati ottenuti: così la sinaptasi eliminando 2 eq. di zucchero ed un'eq. di essenza, lascia l'acido formico accoppiato coll'ammoniaca allo stato d'ac. idrocianico (nitrile formico). La barite decompone l'amigdalina scacciando l'ammoniaca e lascia accoppiate 2 molecole di glucoso, una di essenza e una di acido formico, ossia l'acido amigdalico. Wöhler trattando l'amigdalina coll'acido idroclorico conc. ottiene una materia bruna, mentre nella soluzione rimane idroclorato d'ammoniaca e acido formobenzoilico; dunque l'acido idroclorico elimina 2 molecole di zucchero, trasformandole in materia ulmica e 1 molecola d'ammoniaca allo stato salino e lascia l'essenza accop-

piata coll'acido formico. Se non possiamo ottenere gli altri prodotti è perchè non abbiamo reagenti che vadano a distruggere l'essenza, lasciando intatti gli altri corpi, o lo zucchero lasciando intatta l'essenza, ecc.

Un esempio parlantissimo di questo modo di azione ci offre l'acido ippurico, il quale nel mio modo di vedere nasce dall'accoppiamento di 3 gruppi primitivi.

$C^{14}H^{6}O^{4}$ — Acido benzoico
$C^{4}\ H^{4}O^{6}$ — Acido glicolico
$H^{3}Az$ — Ammoniaca.

Cogli acidi eliminate l'acido benzoico, lasciando l'acido glicolico accoppiato coll'ammoniaca

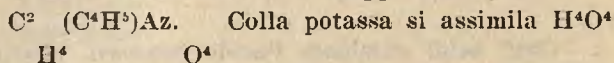
$$\begin{array}{l} C^{4}H^{4}\quad O^{6} \\ +H^{3}Az \\ -H^{2}\quad O^{2} \\ \hline C^{4}H^{5}AzO^{4} = \text{Zucchero di gelatina o glicolamide.} \end{array}$$

Col biossido di piombo distruggete il gruppo maggiormente ossidabile, cioè l'acido glicolico e lasciate l'ammoniaca accoppiata coll'acido benzoico, ossia la benzamide.

Finalmente coll'acido nitroso distruggete il gruppo dell'ammoniaca, che è il solo sensibile a questo genere d'azione e lasciate l'acido glicolico accoppiato all'acido benzoico, ossia l'acido benzoglicolico di Strecker e Socoloff. Vedete da ciò che la quistione mossa da questi ultimi per sapere se l'acido ippurico deve considerarsi come formato di acido benzoico e glicocolla, di acido glicolico e benzamide o finalmente di ammoniaca e acido benzoglicolico è cosa vuota di senso. Sarebbe lo stesso che dimandare se il sale di Seignette è combinazione di tartarato di potassa con tartarato di soda, o di cremor di tartaro con soda, o finalmente di bitartarato di soda con potassa. Ciascuna di queste differenti ipotesi potrebbe invocare in appoggio l'esperienza, mentre fareste in tre modi lo stesso sale, ma la sola cosa certa è che nel sale di Seignette vi

sono acido tartarico, potassa e soda, come nell'acido ippurico vi sono acido benzoico, acido glicolico ed ammoniaca.

Accoppiando l'alcole coll'acido idrocianico si forma l'etere idrocianico, il quale decomposto colla potassa, sviluppa ammoniaca e si trasforma in acido metacetico, perchè l'etere idrocianico è identico col metacetonitrile. Intanto perchè quando l'acido formico si accoppia coll'alcole, produce l'etere formico mentre l'acido formico che risulta dall'azione della potassa sull'acido idrocianico produce l'acido metacetico isomero e non già identico coll'etere formico? la ragione è assai semplice: l'alcole e l'acido idrocianico accoppiandosi diventano C^4H^5 e C^2Az che rappresenterò con:

$$\begin{array}{ll} C^2 & (C^4H^5)Az. \\ H^4 & O^4 \\ \hline \end{array}$$ Colla potassa si assimila H^4O^4

e diviene $C^2H^4(C^4H^5)AzO^4$, da cui togliendo AzH^3 che si sviluppa, rimane $C^2H(C^4H^5)O^4$, ossia acido formico in cui H non metallico è rimpiazzato dal residuo dell'alcole $-HO^2 = C^4H^5$, l'etere formico è invece $C^4H^5(C^2HO^2)O^2$. Da ciò vedete quale dev'essere la costituzione molecolare di tutti gli acidi $C^nH^nO^4$. L'anno venturo tenterò delle esperienze all'oggetto di produrli artificialmente partendo da questo dato.

Finisco questa lunga filastrocca nella quale sono entrato per mostrarvi qual'è il nuovo piano d'idee in cui mi pare debba entrare la chimica organica e nel quale desidererei che entraste anche voi. Lo svilupparle in tutto il campo della Chimica organica, non è opera alla quale possa aspirare un solo uomo, e se i pochi chimici italiani, nel qual numero conto voi, vi entrassero sul serio ed arditamente, si troverebbero soli sopra un campo nuovo e fecondo di scoperte importantissime. Per ora non sono che idee; ma io sento un convincimento profondo, quello con cui suole annunziarsi una gran verità, che sono sulla via giusta. La Chimica organica ha già percorso due stadii: nel primo i corpi organici sono stati studiati come individui isolati, nel secondo che comincia col lavoro di Dumas e Peligot sullo spirito pirolegnoso si sono ravvicinati i corpi della stessa costituzione molecolare, d'onde sono venuti gli omologhi alcoli, acidi $C^nH^nO^4$, aldeidi, ecc. ma non si è cercato di penetrare in questa costituzione molecolare. In altri termini si è detto

l'alcole etilico, metilico, amilico ecc. sono corpi analoghi; ma non si è trovata quale è la costituzione analoga comune a tutti. Questo è ciò che bisogna fare, e studiando attentamente le reazioni conosciute, si trovano diggià degli indizi importantissimi per congetturare quale debba essere la costituzione delle sostanze che sono state studiate fin qui. Restano dunque a farsi delle esperienze decisive per metterla in chiaro. Rifletteteci, coordinate attentamente le metamorfosi bene studiate e troverete materia inesauribile. Quando avrete trovato un buon argomento di lavoro, scrivetemi, discutiamolo, e così a poco a poco le idee si faranno più chiare. Credetemi

Vostro aff.^{mo} Amico *R. Piria.*

Fra tre o quattro giorni anderò in Napoli per sodisfare al desiderio di mia moglie che vuol rivedere i parenti. Liebig, come sapete, è andato Professore a Monaco, per conseguenza non credo possa venire in Italia. Vi scrivo di raro, ma certamente non direte che le mie lettere sono brevi.

Napoli 8 Aprile 1865.

Caro Cannizzaro

Temo abbiate frainteso il senso della mia lettera o non abbiate abbastanza ponderato ciò che vi ho scritto. Io non vi proponevo di abbracciare le mie idee né m'impegnavo di adottare le vostre: sarebbe stata una proposta per lo meno strana; ma volevo impegnarvi ad adottare lo stesso linguaggio, o per dir meglio ~~volevo impegnarvi~~ a trovare de' nomi per indicare certe cose che tutti abbiamo nella testa e che non sappiamo come chiamare. Capite bene che anche non adottando certe idee, non si possono discutere se non si hanno i nomi per indicarle. Io vi diceva per conseguenza cerchiamo de' nomi di comune accordo, e vi dicevo di comune accordo, perché invece d'inventare due nomi per esprimere la stessa cosa, è meglio averne uno solo. Io non so cosa ci ha a vedere l'ardire, la temerità per fare qualche nome di più. Chiamereste ~~temerario~~ un matematico se nel dare una formola dicesse: io chiamo la tal cosa a, la tal altra b ecc. Egli non farebbe altro che dare ad a ed a b un significato convenzionale, il quale permette di evitare l'impiego d'un lungo frasario, ed esprime la cosa in un modo chiaro e conciso al tempo stesso. Questo è precisamente ciò che io vi proponevo. Discutete pure con chi e quanto più vi piace, né avete bisogno di chicchessia il permesso. Sapete pure

che ami la discussione, e che abbandoni volentieri le vecchie idee, immaginate se posso attaccare importanza alle parole.

Vi dicevo in una mia precedente che la difficoltà di scrivere un trattato di chimica attualmente consiste principalmente nel dover esprimere idee nuove con un linguaggio antico. Se ne volete acquistare il pieno convincimento, provatevi a fare quel che vi dico. Prendete un libro di chimica scritto secondo l'antico sistema, leggetene un pajo di pagine, e cercate di cambiare tutte l'espressioni che ripugnano colle nuove idee sostituendovi il linguaggio moderno; dalla difficoltà che incontrerete potrete valutare quella che accompagna la compilazione di un libro elementare. E dico espressamente *libro elementare*, giacchè se parlando a chimici provetti dicete p. e. „Versando in questo sale la soluzione di un alcali, si precipita la base che vi era combinata„, egli intende quel che volete dire; ma se parlate ad un principiante, al quale avrete fatti sforzi erculei per dimostrare che i sali non contengono nè acidi, nè basi; ma soltanto i loro residui, quando gli direte che *la base è contenuta nel sale*, farete nascere nella sua mente una confusione tale che lo renderà inetto a capire la chimica. Io credo che quando si parla a principianti i quali non hanno altre idee della scienza che quelle che voi stesso gli avrete comunicate, bisogni farsi una legge di non impiegare una espressione, una sola parola che esprima idee le quali non armonizzino col piano dell'insegnamento.

Vorrei un buon disegno del calcarone che s'impiega in Sicilia per la fusione dello zolfo colle relative indicazioni circa

le dimensioni
la durata dell'operazione
la quantità del minerale impiegato
——— del prodotto che si ottiene.

} Potreste mandarmelo? !!!!!!

Finora ho creduto indiscreto farvi una domanda; ma ora posso, levatemi questo timore. Ricevo da un certo tempo le vostre lettere listate di bruno. Qual ne è la causa?

Verso la fine del mese ritornerò a Torino; ciò vi scrivo acciò sappiate dove indirizzarmi le lettere.

Credetemi intanto

Tutto vostro
R. Piria

D. S. Salutate distintamente da parte mia il Prof. Gemmellaro, Lieben e Naquet.

Crediamo utile di pubblicare l'elenco delle lettere di Raffaele Piria, contenute nei volumi su Stanislao Cannizzaro ([1]) e Cesare Bertagnini ([2]) editi dall'Associazione Italiana di Chimica, nonchè di quattro altre lettere pubblicate nell'opuscolo di G. Daccomo: « L'opera scientifica di F. Selmi ».

Le lettere contenute nel volume Cannizzaro sono indicate con C, quelle contenute nel volume Bertagnini con B, le altre con D.

Altre lettere del Piria sono contenute in questo stesso volume.

([1]) *Stanislao Cannizzaro.* — Scritti vari e lettere inedite nel centenario della morte. - Roma 1926.

([2]) *Cesare Bertagnini.* — Vita, opere e carteggio inedito. - Roma 1928.

1851 (2 maggio) A Francesco Selmi D. 73
1851 (12 marzo) A Stanislao Cannizzaro C. 142
1852 (18 febbraio) A Cesare Bertagnini B. 206
1852 (25 luglio) A Stanislao Cannizzaro, *questo volume* pag. 615
1852 (31 luglio) A Cesare Bertagnini C. 162
1852 (31 luglio) A Cesare Bertagnini C. 162
1854 (30 maggio) A Stanislao Cannizzaro C. 207
1854 (26 giugno) A Stanislao Cannizzaro C. 195
1854 (23 ottobre) A Stanislao Cannizzaro C. 209
1854 (8 dicembre) A Stanislao Cannizzaro C. 211
1854 (27 dicembre) A Stanislao Cannizzaro C. 212
1855 (8 febbraio) A Francesco Selmi D. 76
1855 (8 febbraio) A Stanislao Cannizzaro C. 215
1855 (6 marzo) A Stanislao Cannizzaro C. 221
1855 (8 marzo) A Francesco Selmi D. 77
1855 (8 maggio) A Francesco Selmi D. 79
1855 (28 giugno) A Stanislao Cannizzaro C. 231
1855 (senza data) A Stanislao Cannizzaro C. 236
1855 (10 agosto) A Cesare Bertagnini C. 234
1855 (23 agosto) A Stanislao Cannizzaro C. 234
1855 (2 ottobre) A Stanislao Cannizzaro C. 238
1855 (9 ottobre) A Cesare Bertagnini C. 239
1855 (9 ottobre) A Stanislao Cannizzaro C. 240
1855 (15 ottobre?) A Cesare Bertagnini B. 256
1855 (18 ottobre) A Cesare Bertagnini C. 241
1855 (20 ottobre) A Cesare Bertagnini C. 243
1856 (18 gennaio) A Cesare Bertagnini C. 251
1856 (19 gennaio) A Stanislao Cannizzaro C. 256
1856 (31 gennaio) A Cesare Bertagnini C. 257
1856 (4merzo) A Stanislao Cannizzaro C. 266
1856 (25 marzo) A Stanislao Cannizzaro C. 267
1856 (4 aprile) A Cesare Bertagnini C. 270
1856 (15 aprile) A Cesare Bertagnini B. 262
1856 (17 aprile) A Cesare Bertagnini B. 264
1856 (17 aprile) A Stanislao Cannizzaro C. 271
1856 (30 aprile) A Cesare Bertagnini B. 266
1856 (14 giugno) A Stanislao Cannizzaro C. 276

LA VITA E I TEMPI DI

RAFFAELE PIRIA

ILLUSTRATI DA GIULIO PROVENZAL

Potrebbe parere superfluo in un volume che raccoglie il meglio dell'opera di Raffaele Piria e gli elogi che di lui hanno lasciato Stanislao Cannizzaro e Alfonso Cossa, uno scritto che rievochi sia pur brevemente la vita e i tempi di questo che fu il più grande dei chimici moderni italiani. Il giudizio che di lui si fa oggi dopo ormai 67 anni dalla sua morte, a conferma di quello che sin dal 1883 ne facevano precisamente e Cannizzaro e Costa, è quello stesso pronunciato in Italia e all'estero lui vivente e dopo la sua morte, costantemente, da competenti Maestri che con occhio di chimico e di storico hanno considerato il contributo dato da Lui alla nostra scienza. Senonchè, bisogna convenirne, in quest'ultimi quaranta anni in contrapposto alla metodica esaltazione dei chimici tedeschi e francesi diventa particolarmente utile prendere direttamente in esame le motivazioni che la generazione precedente ha creduto valesse per le sue conclusioni. E' soltanto così che la nostra affermazione non parrà alla coscienza nostra una ripetizione sentimentalmente patriottica o retoricamente declamatoria ma si mostrerà come è una convinzione documentata e profondamente sentita. Ciò specialmente perchè purtroppo leggiamo la chimica nei trattati stranieri dove il nome degli italiani, volutamente o no, è regolarmente dimenticato.

La lettura diretta degli scritti che in questo volume sono stati raccolti con amore dal Prof. Domenico Marotta, e l'esame che da maestri ne fanno i due biografi suoi più autorevoli, varrà indubbiamente a dar sostanza alle nostre più recenti affermazioni. E specialmente metterà nella sua vera luce alcune parti importan-

tissime della sua opera. Ma ormai quarant'anni sono passati dalla solenne glorificazione di Torino alla quale parteciparono scienziati che della vita del Maestro insigne furono testimoni come discepoli e come colleghi.

In questi quarant'anni molte parti dell'opera di Raffele Piria hanno assunto importanza maggiore mentre che delle inesattezze si sono andate ristampando intorno alla sua vita. Ciò giustifichi un contributo il quale corregge queste inesattezze, sottolinea alcuni di questi meriti del Piria, ma specialmente rivede con maggior conoscenza di cose i rapporti tra il grande chimico e i suoi tempi o meglio l'ambiente nel quale si svolse la sua attività scientifica.

E' quel che mi preparo a fare in queste poche pagine portando a suffragio delle affermazioni e delle opinioni emesse, alcuni interessanti documenti.

E prima di tutto è necessario mettere un punto fermo alle indecisioni ed agli errori nei confronti del luogo e della data di nascita di Raffaele Piria.

I biografi più reputati e più autorevoli davano Scilla come sua città natale e l'anno 1813 come data di nascita; ma troppo numerosi sono quelli che attribuiscono a Palmi l'onore di avergli dato i natali. L'errore intorno al luogo ed alla data di nascita è divenuto più grave perchè, mentre i biografi sono discordi ed esitano tra il 1812 e il 1814, la data del 1813 è stata scolpita nel ricordo marmoreo fatto di Lui a Torino ed è ripetuto dal più autorevole storico della chimica italiana del secolo scorso, da Icilio Guareschi. Perchè queste incertezze avessero fine ho creduto dovere di studioso di dirigermi a Palmi ed a Scilla; ho così avuto la fortuna d'incontrarmi in persona gentile che volle per me copiare l'atto di battesimo e lo stato di famiglia del Piria che quì pubblico a documentare come Raffaele Piria sia nato da Luigi Piria e Angela Tortiglione a Scilla di Calabria il 20 agosto 1914; il 28 agosto si ebbe in battesimo i nomi di Raffaele, Michele, Rocco, nella Chiesa arcipretale dal Rettore Arciprete Canonico Ingegneri.

N. 2183, *die vigesima octava mensis augusti, Anno Domini millesimo octuagentesimo decimo quarto Scyllae Rev. dus. D. Petrus Ingigneri, de mei licentia, bapizavit Imfantem sub die vi-*

gesima mensis praedicti natum ex D. Aloysio Piria et D. Angela Tortiglione coniugibus. Cui nomen imposuit Raphael, Michael, Rochus. Patrinus fuit D. Rochus Minasi. Omnes, praeter matrem hujus meae Archipraesbyteralis.

Joseph Can.cus Ingigneri
Archipraesbyter et Rector

E' copia conforme all'originale.
Scilla, 23 Febbraio 1931

L'Arciprete: *Bellantoni*

A conferma dell'atti di battesimo abbiamo lo stato di famglia quale risulta dal registro della chiesa arcipretale di Scilla pag. 288.

D. Luigi Piria figlio dei q.m D. Giuseppe e D. Giuseppa Brinda nato a 8 *giugno* 1797, *marito di anni* 19. *D. Angela Tortiglione nata a Napoli, moglie di anni* 16. *Giuseppe figlio dei suddetti nato a Napoli. Raffaele, Michele, Rocco figlio dei suddetti nato a Scilla il* 20 *ag. batt. il* 28 *ag.* 1814.

E' copia conforme all'originale.
Scilla, 23 Febbraio 1931.

L'Arciprete: *Bellantoni.*

La data del 20 agosto 1814 rimane così acquisita per sempre; e così il luogo di nascita: Scilla. Forse varrà la pena di fare correggere le pietre incise perchè non continui a perpetuarsi l'errore.

L'Arciprete Bellantoni al quale debbo la cortesia della ricerca negli Atti della Chiesa di Scilla mi ha anche procurato due numeri del *Giornale Scillese* del 31 gennaio 1924 e del 30 giugno 1927 dei quali mi valgo per altre notizie che interessano la prima gioventù di Piria. Nel giornale del 1924 si ricordano le vincende della nomina del Piria a Torino e dei rapporti tra Lanza, Sobrero e lui; ma di ciò parleremo più oltre. In quello del 1927 troviamo tre altri documenti importanti per la inchiesta fatta nel 1840 a Scilla circa la condotta di R. Piria il quale chiedeva l'autorizzazione di aprire Scuola privata di Chimica in Napoli. Chi ricorda per sommi capi

la vita di Piria e chi leggerà nel presente volume lo scritto di Stanislao Cannizzaro preciserà subito nelle data del 1840 la permanenza di Piria a Napoli dopo il ritorno da Parigi presso Dumas (1839) e prima della nomina a professore all'Università di Pisa (1842).

Ecco i documenti:

Dal *Giornale Scillese*

(Scilla, 3 Giugno 1927)

Intorno a Raffaele Piria:

Tornò in Napoli nel 1839, *e « non avendo potuto ottenere nessuna carica ufficiale » chiese di tenere scuola privata. Prima che gli si desse il permesso furono assunte informazioni sulla condotta religiosa e morale del giovanissimo professore, e qui pubblichiamo le lettere che si trovano nell'Archivio di Stato di Calabria Ultra, diretto dal Comm. Blasco, che ringraziamo per le informazioni e i chiarimenti dati sempre con la massima premura e cortesia.*

Le seguenti lettere si trovano nel fascio 135 *delle carte amministrative comunali*:

PRESIDENTE DELLA R. UNIVERSITÀ DEGLI STUDI E DELLA GIUNTA DI PUBBLICA ISTRUZIONE.

I. Ufficio.

Al Sig. Intendente di Calabria 1.a *Ulteriore* - Reggio.

Napoli 8 gennaio 1840

Sig. Intendente

La prego informarmi riservatamente della condotta religiosa e morale di D. Raffaele Piria di Scilla, ora dom.o in Napoli, avendo egli chiesto di tenere scuola privata.

Il Consultore Presidente ».

L'Intendente domandò a sua volta le informazioni all'Arcivescovo di Reggio e al Regio Giudice di Scilla, i quali risposero con le seguenti lettere.

In fine poi riportiamo quella dell'Intendente diretta al Presidente della Giunta della Pubblica Istruzione.

ARCIVESCOVADO DI REGGIO.

« *Al Sig. Intendente della Provincia - Reggio.*

Reggio, li 25 gennaio 1840.

Signor Intendente

Di riscontro al di Lei pregevole foglio de' 18 *dello spirante mese le riferisco, che D. Raffaele Piria manca da Scilla sua patria, e da questa Città da molti anni, e che durante la sua dimora in Scilla, ed in Reggio si è sempre comportato bene, ed ha dato chiari segni della sua buona condotta morale, e religiosa, percui potrà accordarsi il chiesto permesso di tenere Scuola Privata.*

Pietro Arcivescovo di Reggio ».

GIUDICATO REGIO DI SCILLA.

25 gennaio 1840.

« Sig. Intendente

A seconda del di lei res.o del 18 *andante, senza numero, relativamente alla condotta morale di D. Raffaele Piria minore di questo Comune sono a rassegnerle, che dalle indagini prese...... nella conoscenza, che il Piria è stato educato in collegio, ed in Napoli, ma per il breve tempo che dimorò in questo Comune, diede saggio del suo buon costume, ed ottima morale.*

Il Regio Giudice ».

INTENDENZA DELLA PRIMA CALABRIA ULTRA.

Reggio, 8 febbraio 1840.

« Sig.r Presid. (P. I.)

Napoli

In riferimento al.... di Lei uffizio degli 8 *Genn.o ult. scorso, ò il bene di assicurarla che D. Raff.e Piria del Com.ne di Scilla ora domiciliato in cot.a Capitale per tutto il tempo che fu in questo Pro.a serbò sempre regolare condotta morale, e religiosa, e quindi merita il permesso che à chiesto di tenere scuola privata.*

L'Intendente ».

I documenti dunque che fornisce al giornale il Comm. Blasco, direttore dell'Archivio di Stato di Calabria Ultra, testimoniano della sua primissima gioventù. Sono la prova della sua intenzione

di iniziare in Napoli quella scuola italiana di chimica che ebbe poi prospera vita per quattrodici anni alla R. Università di Pisa e che si continuò per altri dieci anni nella R. Università, di Torino.

Dice Stanislao Cannizzaro che nel 1829, all'età di 15 anni, Piria era stato messo dal suo tutore al Collegio medico al fine di dedicarsi allo studio della medicina; ne uscì, compìti i suoi studi, nel 1831, secondo Cannizzaro, ma molto più verosimilmente nel 1834 come afferma Alfonso Cossa e anche l'anonimo ma competente scrittore della *Enciclopedia italiana* di Torino (uno di quelli però che ha diffuso l'errata informazione della nascita a Palmi nel 1812). Raffaele Piria aveva dunque non diciotto anni ma venti anni quando laureatosi in medicina iniziò l'opera sua di chimico, dopo aver conquistata la simpatia dei condiscepoli che a lui ricorrevano per integrare le scarse conoscenze impartite ai corsi ufficiali di chimica e specialmente affiancato dalla stima di naturalisti come Monticelli e Scacchi. Ed è due anni dopo la laurea, nel 1836, che egli riesce a partire per Parigi per venire a contatto con i maggiori scienziati del suo tempo.

Ora i certificati dei quali più sopra diamo notizia interessano precisamente i primissimi anni dell'adolescenza e forse anche dell'infanzia di Raffaele Piria. Cade quindi la leggenda forse fabbricata per lui, a somiglianza di quanto in tutte le regioni d'Italia avveniva o poteva avvenire per altri, che egli venuto a Napoli giungesse accompagnato da un rapporto di polizia che avvertiva delle pericolose tendenze patriottiche e liberali del giovanetto studioso. Egli era ancora giovanissimo, di spirito vivace ma educato a sentimenti religiosi dalla famiglia nè, che si sappia, contrastavano con questi sentimenti quelli dello zio suo tutore che lo istradò negli studi nel desiderio pratico di farne un medico capace di guadagnarsi largamente il proprio sostentamento.

Nel 1814 Scilla era in mano ai francesi e la Sicilia, era sotto i Borboni; nel 1815 Murat era fucilato a Pizzo di Calabria e Napoleone sbarcava a Sant'Elena; nel 1820 Ferdinando di Napoli giura la costituzione; dal 1821 al 1823 dopo la morte di Napoleone e la fine dei moti carbonari infierisce crudele la reazione in tutti gli Stati della penisola. Ferdinando spergiura; Silvio Pellico e Maroncelli sono condannati allo Spielberg; Carlo Alberto và in esilio

al Trocadero; nel 1824, nel 1825, nel 1827, nel 1829 muore Giorgio Byron, muore Santorre Santarosa, arrossa il cielo l'assedio di Navarrino; la Turchia è costretta a proclamare l'indipendenza dei Greci. E' in questo clima storico che il giovinetto di quindici anni entra nel collegio medico; non è probabile che egli avesse in nessun modo potuto ancora compromettersi. Però il suo precoce amore per le scienze naturali non poteva lasciarlo indifferente alla luce di gloria e di sapere che emanava in quei tempi da Parigi da dove anche veniva in tutta Italia la parola d'ordine d'una imminente nuova rivoluzione. Rispetto ed avversione pei francesi dovevano contendersi nella mente del calabrese che rivelò poi cogli anni una di quelle personalità nelle quali l'entusiasmo si nasconde come il fuoco di un vulcano in fondo all'anima mentre la mente domina e regola il sentimento. L'ambiente napoletano era certamente come l'animo suo diviso; e due correnti, francofila e antifrancese, dovevano percorrerlo senza che nulla di ciò apparisse alla luce del sole. Il ricordo della Partenopea e quello di Murat; la tradizione del malgoverno francese e il timore del malgoverno borbonico costituivano l'ambiente politico patriottico nel quale maturava la mente di chi alla patria italiana doveva poi dare i migliori suoi palpiti. Ed è due anni dopo la laurea, nella contemplazione dei meriti scientifici di Dumas, di Jussieu, di Boussingault, di Thenard, di Elie de Beaumont, di Arago, che egli decide di recarsi a Parigi dove maggiore speranza aveva di imparare e di dar prova del suo valore.

Lasciatelo fare e vedrete le meraviglie di questo letargo; usava dire Dumas quando gli amici nuovi di Piria rimproveravano l'apparente apatia del giovane calabrese taciturno e meditativo. Egli maturava in silenzio la serie di ricerche alle quali preparava lo spirito e, quasi qualcuno dettasse dentro, le iniziava un bel giorno con tale sicurezza di metodi e di risultati da fare precisamente la meraviglia del Maestro e dei condiscepoli. Un testimone della sua vita ce ne fa un ritratto così vivace che val la pena di fissare come ricordo di Lui e della sua persona.

« Fu di statura media, di complessione tendente al pingue, di fattezze regolari e più maschie che gentili, di carnagione bruna, occhi vividi e neri, capelli di egual colore e ricciuti. Aveva lo

sguardo vivace e sincero; pronti e risoluti i movimenti; l'andare non rapido, il contegno tra benevolo e serio; talvolta arcigno, secondo la condizione dell'animo e lo stato della salute. Aperto di carattere, inassuefatto ed incapace di simulare; non troppo esperto delle cose del mondo ma tanto scaltrito dalla mala fede di molti, quanto bastava per istare sul dubitoso quando non conosceva per lunga pratica le persone; laonde facile a insospettire. Non dimostrò giammai gelosia dell'altrui sapere; e incuorò i giovani promettitori di belle speranze a seguitare con ardore nell'arduo cammino dello studio, prediligendo i più ingegnosi. Imparziale, giusto, onestissimo, non gli si potè rimproverare un atto solo della sua vita pubblica, che si potesse giudicare a preferenze di simpatie ovvero ad acconsentimento verso raccomandazioni ricevute ».

Questo ritratto trova corrispondenza perfetta nella iconografia, nelle testimonianze che da più parti pervengono, nelle opere scritte e nell'ormai vasto epistolario pubblicato nei volumi dedicati a Cannizzaro e a Bertagnini.

Giunto a Parigi nel 1836 e postosi al lavoro egli è accolto da Dumas nel suo laboratorio e l'anno dopo Dumas presenta all'Accademia di Parigi la prima memoria in collaborazione con Piria. Piria sogna una sua partecipazione possibile al viaggio naturalistico preparato dall'Accademia delle Scienze ma intanto l'arrivo dei fondi ritarda al punto che con dolore egli deve rinunziarvi. Nel laboratorio del Dumas intanto inizia lo studio della Salicina. Ripetono ancora i suoi biografi come questa sostanza preparata dal francese Leroux e raccomandata da lui e dall'Accademia come febbrifugo desse al Piria occasione per la più alta manifestazione del genio chimico suo; ma dimenticano che egli nella memoria della Salicina rivendica a due italiani, L. V. Brugnatelli e Felice Fontana, il merito di aver per i primi ottenuta la salicina e di averla isolata spinti nella loro ricerca dalle proprietà febbrifughe della corteccia di salice. Se i due italiani non poterono prepararne quantità rilevanti tali da consentire lo studio si deve al fatto che essi estrassero la salicina dal *Salix alba* che pochissima ne conteneva; ciò che d'altra parte accresce notevolmente il merito loro di chimici e di ricercatori.

* * *

Non risultano in modo chiaro le ragioni che spinsero il Piria a lasciare Parigi e a ritornare a Napoli mentre nella capitale francese con le note sulla salicina e con la collaborazione data agli studi di Dumas sulle sostituzioni si preparava immediato un grandissimo successo scientifico. Forse oltre le difficoltà finanziarie che venivano creando la restìa generosità dello zio tutore poco adatto a comprendere l'alto valore della scienza pura, altre difficoltà maggiori e non sin quì documentate si potrebbero scoprire. Per esempio nel 1839 quando Piria rientrava a Napoli col proposito di fondare anche in Italia una scuola moderna italiana di chimica degna di competere con quella di Dumas e di Liebig, ferveva alta la polemica intorno alle dottrine di Laurent e Gerhardt, di Dumas, di Liebig, di Berzelius. La polemica era così aspra e grave che si trasformava in una vera lotta accanita contro Laurent e contro Gerhardt; a fianco di loro si era schierato Malaguti che esule in Francia dopo i moti patriottici del 1831 vi si era addottorato in chimica ed aveva portato contributi geniali e importanti alla dottrina delle sostituzioni. Piria tutta la sua vita si dimostrò affettuosamente riconoscente a Dumas ma onestamente simpatizzante per Gerhardt lo dimostrano gli epistolari pubblicati e il conto che egli tenne delle dottrine unitarie del Gerhardt, che con genialità autentica e italiana egli seppe superare, così nel suo trattato come nelle sue memorie scentifiche. Nel 1839 del resto Parigi diveniva sempre più inquieta politicamente e vivendo lontano dalla Patria e, uomo già maturo a venticinque anni, legatosi d'amicizia con Malaguti e con Matteucci l'uno e l'altro ferventi di patriottismo non poteva il Piria non sentire forte la nostalgia d'Italia e prepotente la spinta a non esser più soltanto spettatore degli avvenimenti che preannunciavano non più lontano il risorgimento d'Italia. Malaguti rimaneva in Francia per le ragioni supreme della proscrizione che non gli consentiva il ritorno in Patria e poichè per vivere esercitando l'alto magistero della scienza concorreva ad una cattedra universitaria aveva chiesta ed ottenuta la cittadinanza francese. La permanenza a Pa-

gi poteva comportare un giorno una rinunzia dello stesso genere
una compromissione in ogni senso dispiacevole nella lotta tra
erhardt e Dumas; essa diveniva ogni giorno meno sopportabile;
ria sognava una fuga in America, ma la nostalgia lo chiamava a
apoli. Nessuno finora sa che queste motivazioni lo abbiano spinto
lasciar Parigi; ma sta di fatto che il Dumas non credette da
ima ad una partenza definitiva tanto è vero che aspettò sino
1842 prima di pubblicare per suo conto la nota « Cinquième
emoire sur les types chimiques », alla quale aveva portato così
ande e utile contributo il Piria e che egli Dumas aveva sempre
erato di poter pubblicare col concorso del chimico italiano. Ma
l 1842 ormai Piria era divenuto professore all'Università di
isa e Dumas indirettamente interpellato dalle autorità toscane
erchè desse il suo parere sul valore del candidato, ne aveva fatto
elogio il più alto. A Napoli prima del 1842 egli aveva tentato
quei due anni che vanno dal 1839 al 1841 di impiantare un isti-
ito chimico privato; noi abbiamo visto le pratiche burocratiche
di vigilanza poliziesca espletate per ottenerne la autorizzazione;
a l'autorizzazione non bastava bisognava vincere le incompren-
oni, le riluttanze, la opposizione e gli intrighi dell'ambiente
egli studi napoletani. Nè bastarono a lui la simpatia attiva di
rcangelo Scacchi e di Macedonio Melloni; il Matteucci che lo
veva conosciuto a Parigi e che direttamente e indirettamente
veva possibilità di guidare le scelte di G. B. Amici e di Gaetano
iorgini riuscì a farlo chiamare alla cattedra divenuta vacante
er la morte del chimico Branchi.

* * *

Prima di riprendere il corso delle vicende che portarono Piria
alla cattedra di Pisa ai campi di battaglia di Curtatone e da
uesti alla cattedra di Torino e poi alla reggenza del Ministero
ella Pubblica Istruzione nel governo provvisorio di Napoli e
nalmente alla quasi improvvisa sua morte in Torino, non ci di-
piaccia riandare a qualche altro ricordo dei suoi primi vent'otto
nni poichè è a ventott'anni che già celebre e altamente stimato
 tutta Europa egli sale la cattedra di Pisa.

Abbiamo già visto come dal certificato di battesimo risulti nato a Scilla il 20 agosto 1814; ma da un libro di *Notizie Storiche della città di Scilla* pubblicato dal Canonico Giovanni Minasi si può rintracciare la origine dell'errore. Uno zio suo e precisamente quello che dopo la morte del padre Luigi prese cura dell'educazione di Raffaele, si chiamava precisamente anche lui Raffaele e nel 1825 apriva un negozio di olii in Palmi accrescendo con fortunati affari le finanze della famiglia. Lo zio lo inviò nel collegio di Reggio Calabria dove egli fece i primi suoi studi letterari e scentifici mentre tratteneva presso di sè l'altro figlio di Luigi Piria, Giuseppe, maggiore del nostro Raffaele, affidandogli il suo vasto negozio di Palmi. Nella parentela paterna era anche una zia Maria Antonia Piria che andata sposa ad un Cosenz è quì ricordata come madre del grande generale Cosenz e di Luisa Cosenz. Questa sposò suo cugino Raffaele Piria e ne fu compagna degna per virtù d'intelletto e di carattere; sopravvivendogli per molti anni nel dolore e nel culto della sua memoria. Purtroppo l'unione non fu allietata da prole e questo fu uno dei grandi dolori della vita loro. Di Luisa Cosenz Piria meriterebbe il conto di parlare; essa appartenne a quella eletta accolta di donne italiane che nelle vigilie patriottiche del risorgimento incuorarono sposi e fratelli a compiere intiero il loro dovere. Spendevano esse le migliori energie per educare allo amore di patria e all'attività benefica le generazioni che si affacciavano alla vita e cui doveva spettare la cospicua eredità di una patria finalmente una, libera e indipendente. Non ho data certa nei riguardi del matrimonio di Raffaele Piria con la Luisa Cosenz; però, siccome nel libro del canonico Minasi con frase non chiara se ne parla in modo da far crede che possa aver avuto luogo a Napoli nel sessanta o giù di lì, non è inutile affermare che io credo debba potersi assegnare proprio all'epoca tra il 1839 e il 1842 durante la permanenza napoletana prima della nomina alla cattedra di Pisa. Per ragioni di opportunità io non ho creduto a suo tempo necessaria la pubblicazione integrale di tutto l'epistolario del Bertagnini, ma in una lettera da Pisa nel 1848 il Piria manda alla mamma del Bertagnini i saluti della moglie e nelle lettere che precedono questa, e che si iniziano dal 1844, quando il canonico Sbragia presenta Bertagnini al Piria e glielo raccomanda, il Berta-

gnini nella sua cronaca minuta fatta nelle lettere alla mamma non parla di un avvenimento che qualora si fosse verificato in quel tempo sarebbe certo stato oggetto di menzione. Il Piria ha certamente sposato tra il 1839 e il 1844 e con molta probabilità al suo ritorno da Parigi in Napoli tra il 1839 e il 1842.

Durante questo periodo di permanenza napoletana Piria ebbe occasione di ricevere da Arago e da Dumas incarichi scientifici di fiducia tra i quali notevole quello dell'analisi dell'atmosfera di Napoli. Dice Alfonso Cossa di aver visto le istruzioni che venivano da Parigi e scritte di pugno del Dumas perchè le ricerche iniziate in più luoghi avessero unità di procedimenti e comparabilità di risultati: ma tra le carte a lui affidate dal Cosenz non si trovò traccia intorno alla esecuzione delle richieste analisi. Invece sono del periodo stesso gli studi che vennero pubblicati a Parigi negli Annales de Chimie et de Physique in comune col Melloni intorno ai piccoli soffioni o moffette di gas solforosi dei dintorni di Napoli pubblicati nel 1840 sotto forma di lettera ad Arago e dai quali risulta l'osservazione dell'azione catalitica dell'esca che è accesa dai gas dei *fumaioli* della solfatara d'Agnano.

Questa memoria segue immediatamente nel tempo la relazione che dell'opera ormai più largamente impostata sulla salicina si legge alla seduta dell'Accademia di Parigi (1 aprile 1839) dal Dumas come relatore di una commissione formata da lui da Robiquet e da Pelouze. Già nel 1838 Dumas aveva esaltato il valore delle ricerche di Piria rivendicando a Piria stesso la preparazione artificiale dell'essenza di *Spiraea Ulmaria*. Dumas racconta che trovandosi a Berna nel laboratorio del chimico svizzero Pagenstecher, il quale aveva recentemente scoperto l'olio di *spiraea* distillandone i fiori, ebbe a riconoscere la perfetta identità tra questa essenza e quell'olio che Piria aveva ottenuto come uno dei derivati della salicina.

A Napoli, Piria, nell'Antologia di Scienze naturali da lui fondata con Arcangelo Scacchi, pubblica quelle poche note tra le quali del 1841 particolarmente importanti mi paiono le osservazioni a proposito di una memoria di G. G. Mulder sull'acido nitrobenzoico. In questa memoria il Piria comunica alcune idee sue teoriche sulla costituzione degli acidi ossigenati dell'azoto; mette

in rilievo la grande stabilità dell'ipoazotidi che egli considera come un *residuo* dell'acido nitrico suscettibile di sostituire, a guisa di un radicale composto, l'idrogeno nelle molecole delle sostanze organiche. Mette inoltre in evidenza l'analogia dell'acido nitrobenzoico e dell'acido nitrosalicilico (acido indigotico) che egli accenna di aver ottenuto non più dall'indaco ma dall'acido salicilico trattato con acido nitrico diluito. Passo oltre e non mi occupo delle altre memorie e degli altri studi pubblicati prima del 1841 data della sua nomina alla cattedra di Pisa; ma quanto è detto sopra basta a dimostrare che nella Scuola privata di Chimica aperta a Napoli in via Costantinopoli s'intendeva lavorare sul serio al rinnovamento della chimica italiana. Lo si potè fare poi da Pisa nel 1842, sedici anni dopo la fondazione del Laboratorio di Liebig a Giessen, che passò, per modello in quei tempi; ma tre anni prima della fondazione del Collegio Reale di Chimica a Londra la cui direzione era affidata ad Augusto Guglielmo Hofman uno dei più distinti discepoli di Liebig.

* * *

Quì conviene rivedere il giudizio che noi italiani suggestionati da un cumulo di circostanze ci siamo venuti facendo dei tempi di Piria e dello stato della chimica in Italia prima della sua iniziativa e durante l'opera riformatrice sua negli ambienti che non sentirono immediata l'azione della nuova scuola italiana.

Raffaele Piria aveva avuto a Napoli insegnanti certamente non privi di valore; il Cassola, il Guarini, e il Sementini non sono così spregevoli scienziati come si è voluto troppo spesso ripetere per fare nel contrasto meglio esaltare i meriti del Piria, meriti i quali sono così reali e così notevoli da non aver bisogno di simili artifici per sottolinearne l'importanza.

D'altra parte se il Guarini traduceva il Berzelius e ne diffondeva il verbo, non si poteva certamente prima di Piria avere insegnante più moderno, meglio al corrente della scienza, di chi sapeva giustamente valutare l'opera del grande svedese che per lunghi anni tenne con onore il campo di fronte al sorgere delle attività nuove di Liebig e di Dumas dai quali doveva essere sop-

piantato. Prima ancora che Gerhardt riescisse in un trattato a dare una forma nuova armonica ai risultati delle scoperte rapidamente succedutesi per opera di Liebig e di Dumas stessi ma anche per merito di Laurent e di Gerhardt, di Malaguti e di Piria, di Mitscherlich e di Bunsen, di Graham, di Frankland e di Williamsom. Prima di Piria, e mentre si stavano ancora affermando Liebig e Dumas, il prendere per guida Berzelius era già segno di buona comprensione della chimica più moderna che allora ci fosse. E finalmente non può essere completamente svalutato il Lancillotti, che ebbe anche il merito di vedere in Raffaele Piria esordiente un giovane degno di essere scelto da lui come aiuto nella preparazione delle lezioni e nell'insegnamento che Piria faceva ai giovani suoi condiscepoli ripetendo ed estendendo gli insegnamenti del Maestro. Ma indipendentemente dalla scuola napoletana, a Roma insegnava Morichini che Humphry Davy non considerò indegno della sua amicizia personale e scientifica e che pel primo aveva segnalato il fluoro nei denti di animali fossili e l'azione del magnetismo sulla luce ultravioletta dello spettro; a Perugia teneva cattedra Sebastiano Purgotti vero filosofo della chimica che nel suo trattato ha consegnato pensieri testimonianze e riflessioni ben meritevoli di essere riprese in esame; a Firenze insegnavano Gioacchino Taddei e Giuseppe Gazzeri che hanno lasciata fama non indegna tra i chimici che vennero dopo di loro e avevano grandissimo credito al di là dei confini del Granducato toscano ed anche d'Italia. I meriti del Gazzeri nei confronti dell'industria boracifera e quelli del Taddei nelle ricerche tossicologiche sono tutt'altro che spregevoli. A Reggio e a Modena contemporaneo di Piria si andava affermando Francesco Selmi che ha saputo con le sue scoperte, e prima e dopo la morte del Piria, rivelare una grande personalità scientifica. E finalmente il giudizio che oggi si fà di Amedeo Avogadro, di Valentino Brugnatelli e di Bartolomeo Bizio i tre maggiori dell'epoca precedente Piria, è tale da poter dire con sincera coscienza che la chimica in Italia prima del Piria non era come inesistente. Se mi fosse consentito un ardito riavvicinamento direi che è questa una frase fatta come quella delle famose tenebre medioevali per le quali uno studio più accurato dimostrò che erano nell'igno-

ranza storica degli storici. Così come il Medio Evo meglio studiato ha dimostrato quanti tesori di erudizione, di gusto e di cultura esso aveva ereditato dall'antica civiltà romana e quanti ne maturava pel prossimo venturo rinascimento, così quando con più cura sarà studiata l'attività dei chimici italiani tra il 1750 e il 1850 si scoprirà l'importante contributo dato da loro al progresso di quella chimica moderna alla quale si è voluto dare il nome di scienza francese inglese o tedesca ad onta dell'opera svolta da Biringuccio, da Angelo Sala, da G. B. Porta, da Cardano, da Aldovrandi, da Casalpino, da L. M. Barbieri, da Bartolomeo Beccari, da Felice Fontana e venendo giù giù fino a Piria da quelli che abbiamo più su ricordato ai quali, sempre attenendoci ai migliori e trascurandone dei buonissimi, debbono aggiungersi: Lorgna, Gioannetti, Giobert, Saluzzo, Marozzo e Malaguti e Sobrero e Chiozza modernissimi questi ultimi nei concetti e nei procedimenti tecnici scientifici. Se tutti questi nomi diventassero familiari ai chimici nostri di oggi e se ci si curasse di valorizzare tutti gli studiosi che dal 1865 ad oggi hanno con meriti vari degnamente continuata la tradizione chimica, l'Italia prenderebbe il posto dovutole nella storia della chimica. A meglio chiarire il mio pensiero basti ricordare che siamo sempre a rivendicare tardivamente dei diritti di priorità che ci vengono tolti perchè non sempre sappiamo o possiamo trarre tutte le conseguenze di fecondissime nostre iniziative; ma anche perchè noi stessi per ignoranza ed ignavia dimentichiamo meriti italiani che dovremmo ripetere ai quattro venti [1].

---

[1] Da aggiungere alle notizie che il Guareschi ha raccolto sulla Chimica in Italia tra il 1750 e il 1850, ricordo le memorie di Grassini sul Gazzeri e di Gino Testi su Morichini e su Purgotti come pure la mia memoria su Felice Fontana e il flogisto. Noi continueremo in questo riesame dei valori trascurati ma credo utile qui fermare il ricordo di Salvigni perchè anche calunniato... Tra i chimici italiani ho per esempio nominato L. M. Barbieri che continua ad essere ignorato dagli italiani a malgrado della rivendicazione fattane a suo tempo da Carradori e da Salvigni; ma se Carradori è ricordato a sua volta da Selmi e da Guareschi, il Salvigni viene citato quale uno di quegli scienziati che al principio del secolo, mentre ferveva la polemica pro e contro Lavoisier e trionfava la chimica stechiometrica,

* * *

Non dunque in regno di ciechi venne Raffaele Piria nel 1839 in Italia ad instaurare la nuova chimica fondando quella che fu veramente la prima scuola bene organizzata di Chimica in Italia. Poichè prima e durante l'operosa attività del Piria mancavano dei laboratori dove si potesse organizzare un lavoro collettivo proficuo. Ma altrettanto si poteva dire sino a pochi anni prima per la Germania stessa dove Liebig nel 1826 fondava il Laboratorio di Giessen e, parlando dei precedenti laboratori, mettendoli in ridicolo, ricordava una celebre scatoletta che faceva il miracolo di ridare periodicamente del mercurio nuovo. E Parigi, dove pur fioriva la chimica, era così descritta da Piria in una sua lettera a Scacchi: « Per ciò che riguarda novità scientifiche posso assi-« curarvi, mio caro amico, che ben poco ho trovato d'interessante, « o pressochè niente. Tutti i chimici francesi, al presente, non si « occupano che di chimica organica, e della parte più futile di « essa: delle analisi elementari dei corpi organici e quindi infi-

---

insegnava dalla cattedra le ricette per fare ottimi gelati. Ebbene questo Salvigni che rimane così per i più svalutato per sempre aveva un'abitudine meritevole di essere ripresa in considerazione, quella di esporre ai laureandi in « ragionamenti chimici » cioè in conferenze e lezioni, argomenti d'alta importanza generale chimica che li tenesse invogliati a continuarne lo studio. Ho in casa un volume pubblicato da lui nel 1816 dove sono raccolti alcuni di questi ragionamenti; il primo è « *sopra alcune dottrine chimiche di Giovanni Mayow e di Lodovico Barbieri confrontate col moderno sistema di Lavoisier e dei chimici pneumatici* »; il secondo tratta il quesito « *se Lavoisier, Priestley e Scheele avessero contezza dell'opera di Giovanni Mayow prima di pubblicare le loro esperienze intorno all'aria, alla combustione e ad altri simili argomenti* »; il terzo parla « *sull'attidudine fisica economica-politica dell'oro, dell'argento e del rame alla monetazione* »; e il quarto è un ragionamento « *sulle esperienze della chimica* » dove esalta il valore delle esperienze e termina ammonendo i giovani: « Se vi cale di ragionar bene sulla pratica dell'arte vostra, sia principal vostro studio, osservar bene e bene sperimentare ». Il volume si chiude con un erudita annotazione sull'opera di Lodovico Barbieri.

E questo è il Salvigni il più ignorato, il più ingiustamente calunniato dei chimici nostri del primissimo ottocento.

« nità di rapestine e buggerine, di acidi pirogenati, di combina-
« zioni organiche, e niente d'interessante. Non saprei significarvi
« abbastanza quanto ciò mi rincresce, e compiango non solo il
« tempo che a discapito della scienza si perde in occupazioni inu-
« tili come queste, ma ancora quello che si dovrà impiegare in
« avvenire per cancellare i tanti errori di cui empiono la chimica
« tutti i chimicastronzoli che si occupano in questo genere di
« ricerche » (1).

In quanto all'Inghilterra basta ricordare come abbiamo già fatto che il Collegio Reale di Chimica diretto da Hofman discepolo di Liebig, è stato fondato nel 1841 e prima d'allora dice il Turner non c'era più quasi chimica in Inghilterra.

Questi concordanti giudizi intorno a condizioni quasi sincrone nei maggiori centri scientifici europei dimostrano che c'è stata una esagerazione critica tanto nei confronti dello stato della chimica in Italia, che aveva allora vivi e vegeti chimici quali Brugnatelli, Avogadro, Bizio; quanto per lo stato della chimica negli altri paesi.

In Inghilterra fiorivano i discepoli immediati di Davy tra i quali il Faraday, il Graham, il Thomson; in Francia, dove Gay Lussac aveva insegnato a Liebig, la nuova scuola di Dumas rappresentava già qualcosa; in Germania prima di Liebig c'era Mitscherlich discepolo dello svedese Berzelius. I tre primi decenni del secolo XIX furono dunque per tutti un periodo di crisi e di assestamento. Dopo il trionfo della chimica di Lavoisier avevamo avuto la chimica di Berzelius e si preparava l'avvento di quella di Liebig, di Dumas, di Gerhardt, di Piria; troppe rivoluzioni nella teoria si succedevano rapide perchè non se ne risentissero le conseguenze. Forse un periodo analogo noi possiamo segnare immediatamente dopo il trionfo di Cannizzaro perchè, come bene già osservava Piria, nel suo tempo diveniva difficile esprimere concetti nuovi con vecchio linguaggio e noi sappiamo ora quanto più difficile rimane a noi, attraverso il mutato linguaggio, rin-

(1) E' oggi evidente l'intemperante esagerazione di questo giudizio del Piria dove le parole *analisi elementare* debbono interpretarsi *analisi immediata* senza la quale così grandi progressi non avrebbe avuto la chimica del secolo XIX e... tra le buggerine, era la salicina.

tracciare le vie del pensiero scientifico delle generazioni che ci hanno preceduto.

Questa realtà di cose che fin quì non era stata messa in chiara luce spiega per esempio la discordanza di opinioni intorno al valore dei chimici contemporanei dei varî paesi i quali, a seconda delle loro preferenze, adottavano uno o l'altro dei linguaggi o dei concetti che si contendevano il campo. L'Italia adottò il linguaggio di Berzelius prima ancora di aver appreso quello di Lavoisier e quando già quello di Liebig e di Dumas andava affermandosi. Con Berthelot, per lunghi anni, la Francia rifiutò il linguaggio di Cannizzaro mentre la Germania e l'Inghilterra lo avevano esteso e ne avevano tratte suggestioni preziose pel progresso chimico. La confusione babelica delle favelle rese difficile la giusta valutazione degli uomini e creò gli errori di giudizio che ancora si perpetuano. E ciò avvenne specialmente per gli italiani che parlavano ancora il linguaggio di Berzelius quando era entrato in uso quello di Liebig e di Dumas e che adottarono quello di Cannizzaro mentre gli altri popoli seguivano ancora la notazione confusa di Gerhardt, di Liebig e di Dumas. Forse è venuta l'ora delle revisioni. Si vedrà allora come non siano a cuor leggero da svalutare i chimici italiani che hanno preceduto Piria.

* * *

Il nome Suo si è fatto più alto di quello dei suoi contemporanei italiani per suo proprio valore, non perchè fossero spregevoli o trascurabili quelli di chi seppe, fino dal primo giorno e durante tutta la carriera scientifica, riconoscere a Lui i suoi grandi meriti. Nessuno più di Piria ebbe costantemente l'ammirazione di quanti lo conobbero; e se molti, per gli atteggiamenti politici, pel fervente patriottismo suo, pel suo carattere rude e sincero, non lo ebbero amico, tutti esaltarono in lui lo scienziato geniale e fecondo. Era appena studente che già Lancellotti lo volle suo aiuto e i condiscepoli lo chiamarono Maestro; uomini come Arcangelo Scacchi lo ebbero amico. Laureatosi appena e e arrivato a Parigi fu accolto cordialmente e apprezzato da uomini come Jussieu, Boussingault, Malaguti, Matteucci, Stas e si ambientò magnificamente nel laboratorio di Dumas che lo scelse col-

laboratore nei più difficili lavori di chimica organica. Non ripeterò certo i giudizi che Dumas ebbe a pronunziare più volte a testimonianza della genialità, della sagacia, dell'abilità tecnica del nostro chimico italiano; Dumas che fu Maestro dei chimici della sua generazine. Nel 1839 è di ritorno a Napoli e stima ed affetto gli dimostrarono uomini come Macedonio Melloni e Carlo Matteucci. Amici e Giorgini fanno di lui nel 1841 il titolare della Cattedra di chimica dell'Università di Pisa. Tale è la sua fama, tanta la stima che lo circonda, che è considerato come un prezioso acquisto per una Università gloriosa che pur annoverava tra i suoi insegnanti e Savi e Matteucci e Mossotti e Pilla in quella Toscana che aveva Taddei, Gazzeri, Amici, Ridolfi, Cuppari, Pacinotti, Pacini per citarne qualcuno. Di lui proprio nel 1844 dice il Dott. Menici testualmente, dopo aver trovato l'asparagina nelle vecce germogliate nell'oscurità: « Io consegno quest'asparagina alla scienza, i di cui cultori ai quali non manca tempo, mezzi e spirito di intraprendenza la impiegheranno a seconda del loro criterio scientifico: *nè invano ciò è sperabile, ove si ponga mente al sommo profitto che ha aportato alla chimica l'italiano prof. Piria, specialmente per la singolarità dei fatti che il suo genio ha saputo sviscerare, esperimentando intorno alla salicina. Io sono non invano lusingato da questa speranza, perchè già ripetendo egli in questo proposito alcuni miei tentativi sarà per consegnarne i risultati alla pubblica contezza* ». I contributi dati alla chimica dal '42 al '55 sono noti attraverso l'esame che ne fanno e Cannizzaro e De Luca e Cossa per tenersi alle testimonianze prettamente chimiche e italiane; essi provocano la sua chiamata a Torino dove la sua nomea come scienziato e come patriotta è tale che Giovanni Lanza vince le proprie riluttanze e quelle dello stesso Vittorio Emanuele II; e l'amicizia per Ascanio Sobrero cede il passo ad un senso di più alto dovere civico (1) Raffaele Piria è preferito al

(1) Cfr. su questo incidente il volume di E. Molinari e F. Quartieri. Nell'occasione del centenario della nascita (1812-1912) e del 25° anniversario della morte (1888-1913) di Ascanio Sobrero, scopritore della Nitro Glicerina. Pubblicazione a cura della Società Italiana dei prodotti esplosivi di Milano. Ed. Hoepli, Milano 1913. e anche il mio scritto sulla *Nuova Antologia* del 16 ottobre 1909: Un momento storico della chimica italiana, dove racconto le vicende della nomina di Piria a Torino.

non inglorioso chimico piemontese. Ma fin dal 1852 Bartolomeo Bizio parlando di Piria nella sua *Dinamica Chimica* affermava: « .... il lavoro del Piria, nel quale la seguita concatenazione del procedimento analitico delle ricerche, coronate sempre dalla più gran dovizia dei fatti novelli, *svela in chimica uno dei più acuti ingegni indagatori e da bastar solo, quand'anche non ci fosse il celebre Malaguti, a non lasciarci inferiori agli stranieri* ».

L'opera del Piria era dunque giustamente e grandemente apprezzata da uomini che dimostravano nel loro giudizio la più sicura competenza. Nè mi sono trattenuto da riprodurre la testimonianza di uno scienziato che il Padre Angelo Secchi a suo tempo nella famosa sua opera sulla *Unità delle forze fisiche* citava tra le « celebrità scientifiche che illustrano la nostra età » accanto a Joule, a Thomson, a Grove, a Hirn, a Mayer, a Tyndall, a Clausius, a Dumas, a Graham, a Busen, a Foucault. Poichè tale era Bartolomeo Bizio che pure gli italiani trascurano ancora mentre va specialmente ricordato, ora che si sono ripresi gli studi sui fenomeni catalitici. Ma tornando a Piria la testimonianza del Bizio coincide con quella del Malaguti e con quella di chimici stranieri quali a suo tempo il Dumas, il Liebig, lo Stas, il Bunsen e altri molti; e particolarmente interessante è un brano di lettera che qui si pubblica per la prima volta ed è firmata Puccetti ma scritta dalla calligrafia di Bertagnini, dove si riassumono i titoli pei quali Piria era stato prescelto alla cattedra di Torino.

Stimatissimo Sig. Direttore,

Avendo veduto in un giornale Piemontese pubblicata una biografia del Prof. Piria, che per mancanza delle necessarie notizie riusciva oltremodo incompleta, mi faccio un dovere per amore della verità e della scienza di far conoscere, a mezzo del suo accreditato periodico, i fatti che possono servire a completare la biografia di questo Chimico.

Raffaele Piria è Napoletano e nativo delle Calabrie. Si è addottorato in Medicina nella Università di Napoli; poi si è dedicato esclusivamente alla Chimica, ed ha perfezionato i suoi studi a Parigi nel Laboratorio di Dumas.

Tornato a Napoli ha ivi professato per due anni la scienza, ed ha stampato il suo corso di chimica inorganica, il primo che fosse pubblicato fra noi colle idee della moderna chimica [1].

Nel 1842, allor quando il governo Toscano volle accrescere lustro alla Università di Pisa aggiungendo ai Professori rinomati che già possedeva gli scienziati distinti che poteva trovare in Italia, Piria fu chiamato a professare la chimica nella Università Pisana, dove ha insegnato la scienza per 14 anni.

Quale fosse la sua attitudine all'insegnare ed allo sperimentare possono dirlo alcune migliaja di scolari e di uditori che in questo tempo hanno frequentato le sue lezioni.

Piria ha pubblicato varii lavori di chimica organica ed inorganica. Ecco la lista dei più importanti disposti per ordine cronologico (*).

I chimici di oltremonte dicono che i lavori di Piria, oltre al fornire con mirabile esattezza la storia dei nuovi corpi in essi descritti, hanno la specialità di aprire nuove vie alla scienza.

Quelli sulla salicina sono stati fecondi in mano dei chimici alemanni delle più importanti scoperte.

Quello sull'asparagina ha fornito un mezzo generale per interpretare la costituzione degli amidi.

Quello sull'azione del bisolfito d'ammoniaca sulla nitronaftalina ha fatto conoscere un nuovo mezzo generale per la riduzione dei composti nitrici.

Oltre ai lavori menzionati Piria ne ha pubblicati altri che non sono di poca importanza. Tali sono (**).

Piria ha avuto varii allievi, che ha istruito nel Laboratorio di Pisa montato da lui, e che ha diretto con ogni cura a fare lavori e scoperte scentifiche [2].

(*) (**) A questi due segni che si trovano nella lettera non corrispondono due annotazioni.

[1] Nel 1853 l'Autore ha assistito in Napoli alla *Quinta edizione* del suo corso, che ha completato coll'aggiunta dei nuovi fatti acquistati dalla scienza.

[2] Gli allievi di Piria che hanno pubblicato lavori di chimica sotto la sua direzione sono i seguenti: C. Bertagnini, S. Cannizzaro, P. Tassinari, P. Piazza, G. Petri, G. Albergotti, G. Giamboi. Le memorie pubblicate da essi sono le seguenti disposte per ordine cronologico:

Fra questi alcuni hanno montato laboratori particolari per propria ed altrui istruzione.

Altri hanno profittato in Italia e fuori delle cognizioni acquistate applicandole a rami tecnici.

Altri infine professano attualmente la chimica in tre delle principali Università d'Italia.

La storia della Chimica degli ultimi 18 anni mostra a chiunque voglia consultarla il posto che Piria occupa fra i chimici di Europa.

Schlossberger nel cenno sulla Storia della Chimica premesso al suo corso (Tübingen 1850) annovera Piria fra i 10 chimici « che più hanno contribuito all'alto grado di sviluppo in cui si trova attualmente la chimica organica ».

Gennaio, 1856. ?

P. Puccetti
Professore di Chimica a Lucca

Ho riportata la lettera anche perchè mi da occasione di precisare date e riferimenti non trascurabili. Essa è del 1856 mentre ferve la polemica piemontese intorno alla nomina del Piria. Del Puccetti professore di chimica a Lucca noi sappiamo che a lui si

---

Sulla solubilità del solfato di barite negli acidi;
Sulla sinaptasi nei semi;
Sull'acido contenuto nel presame;
Sugli acidi contenuti nel Cerasus Cuproniana, e sul Solanum Lycopersicum;
Sull'acido nitrippurico;
Sovra alcuni nuovi derivati della serie benzoica;
Sopra le combinazioni dei bisolfiti colle aldeidi;
Sovra un nuovo alcaloide l'anisina.
Sulla fillirina;
Sulla dinite;
Sulla composizione di una lignite di Sardegna;
Sulla riduzione dei nitrati in ammoniaca;
Sui nitrosalicilati;
Sull'azione che alcuni acidi esercitano sulla economia animale;
Sull'alcole benzoico;
Sull'alcole anisico.

deve un nuovo processo per la preparazione della caffeina e della teina pubblicato nel primo volume del Nuovo Cimento (1855) fondato da Piria e Matteucci.

La lettera essendo di carattere di Bertagnini e il nome di Puccetti essendo accompagnato da un interrogativo, questa pare una progettata lettera da farsi firmare al Puccetti per consentire ai discepoli di Piria una maggiore libertà nel lodare Piria e la sua scuola. Ad una lettera di tal natura alludono in quell'epoca precisamente nella loro corrispondenza Bertagnini e Cannizzaro. Essa è specialmente importante per la dichiarazione seguente: *La storia della chimica degli ultimi* 18 *anni mostra a chiunque voglia consultarla il posto che Piria occupa tra i chimici di Europa. Schlossberg nel cenno sulla storia della chimica premesso il suo corso* (*Tübingen* 1850) *annovera Piria tra i dieci chimici « che più hanno contribuito all'alto grado di sviluppo in cui si trova attualmente la chimica organica »*.

Ricorda anche questo breve scritto come nel 1853 il Piria assistesse a Napoli alla pubblicazione della *quinta edizione* del suo corso di chimica inorganica, « *il primo che fosse pubblicato tra noi colle idee della moderna chimica* »; edizione che egli ha completato coll'aggiunta dei nuovi fatti acquisiti alla scienza. Testimonia infine che « i chimici di oltremonte dicono che i lavori di Piria oltre al fornire con mirabile esattezza la storia dei nuovi corpi in essi descritti, hanno la specialità di aprire nuove vie alla scienza. Quelli sulla salicina sono stati fecondi in mano dei chimici alemanni delle più importanti scoperte.

« Quello dell'asparagina ha fornito un mezzo generale per interpretare la costituzione degli amidi. Quello sull'azione del bisolfito di ammoniaca sulla nitronaftalina ha fatto conoscere un nuovo mezzo generale per la riduzione dei composti nitrici ».

Ora questa testimonianza alla quale si uniscono le precedenti dimostra come e quanto Piria fosse compreso e stimato dai suoi contemporanei. Si spiega quindi come, vinta la battaglia che a lui consentiva di rinnovare l'impresa vittoriosamente condotta a Pisa e di iniziare un'era nuova per l'insegnamento della chimica in Piemonte, egli con entusiasmo vi si dedicasse.

Ma così come sei anni dopo salito alla Cattedra di Pisa correva

sui campi di Curtatone e di Montanara per combattere le battaglie della indipendenza nazionale; ecco dopo cinque anni dalla nomina di Torino, liberata Napoli da Garibaldi, correva a compiere il dover suo. Incaricato di reggere il dicastero della Pubblica Istruzione nel Governo Provvisorio egli sentì il desiderio di riprendere a Napoli stessa quel programma di lavoro che nel 1841 per la chiamata a Pisa, ma più di tutto per la ostilità e la indifferenza del mondo accademico, non aveva potuto espletare come avrebbe voluto. Non fu possibile a lui nemmeno questa volta; chè mentre preparava la famiglia e la casa al nuovo desiderato trasloco e si adoperava allo sgombero ritirandosi in un albergo, nel 1865 curando le bozze del trattato di chimica organica rimasto interrotto, fu sorpreso dalla morte il 18 luglio 1865. La sua morte confermò non rivelò la grandezza di Piria, merita la pena di riprodurre il manifesto che ne dà notizia poichè esso porta le firme di uomini illustri e perchè esprime nella sua pienezza l'opinione che di lui avevano uomini della più alta competenza.

Per il monumento a Piria.

Una grande sventura ha colpito l'Italia e la Scienza in questi ultimi giorni.

Il più illustre fra i chimici italiani ha cessato di vivere. Sarebbe vergogna che l'Università alla quale questo grande ingegno in ultimo appartenne non cercasse di perpetuarne la ricordanza. Il nome di Piria è titolo di gloria per gli italiani e le altre nazioni ce lo invidiano. Onoriamo adunque la nostra terra onorandolo. I giovani nel vedere la effigie di lui intenderanno che la Scienza apre la strada alla gloria e si sentiranno animati allo studio dal quale pur troppo tentano di allontanarli ogni dì più, le cupidigie dei lucri smodati e le vertigini delle vicende politiche. Speriamo che non sia vano questo invito al paese ed offriamo volentieri l'opera nostra onde l'Università torinese sia presto ornata del monumento commemorativo di una delle sue più splendide glorie.

Facciamo quindi preghiera ai discepoli, ai colleghi, agli amici, agli ammiratori di Raffaele Piria a volere far pervenire ad uno di

noi le loro quote. Le azioni sono di lire 2. Non appena raccolto un fondo sufficiente i sottoscrittori saranno convocati a deliberare intorno alla esecuzione del monumento.

Torino, Luglio 1865.

C. MATTEUCCI - F. DE FILIPPI - G. GOVI - A. ROSSI - M. PEYRONE.

Il manifesto era del 1865 e soltanto nel 1883 si ebbe l'inaugurazione del monumento. Si è che dopo il 1865 le vicende politiche con la guerra del 1866, con le polemiche nazionali che hanno preceduto la liberazione della Capitale del nuovo Regno d'Italia, con il primo assetto dell'Italia, finalmente unita e indipendente, hanno certamente stornato i cittadini sapienti e caldi di amor patrio da quel pio compito che, mentre onora i grandi, alimenta la fiamma dell'entusiasmo per questa patria nostra inesauribile madre di uomini « che ne fanno la gloria e che lo straniero ci invidia ».

* * *

Ben a ragione dunque si affermava che Raffaele Piria come grande chimico e come grande cittadino si ebbe lungo tutta la sua vita quel riconoscimento che è dimostrazione d'un tempo dove non mancavano nè buoni chimici nè buoni cittadini. La sua nomea meritatamente volò più alto e si ripercosse più avanti nello spazio e nel tempo; oggi si riafferma nel clima di risorgimento del culto patriottico dopo un periodo di depressione che ha consentito di farlo dimenticare per un trentennio quasi riducendolo a vieta espressione di retorica insincera perchè sinceramente ignorante.

E perchè sia completo il quadro dei consensi che si ebbe Piria operante per la scienza, basti ricordare come nel 1865 fosse stato nominato socio corrispondente dell'Accademia delle Scienze di Torino; nel 1850 fosse eletto socio dell'Accademia dei Nuovi Lincei a Roma; nel 1851 socio dell'Accademia delle Scienze di Bologna; nel 1852 socio della Società Italiana delle Scienze detta dei XL a Modena; nel 1857 promosso a socio ordinario dell'Accademia delle

Scienze di Torino; nel 1859 fregiato dell'ordine civile di Savoia pei suoi meriti scientifici e patriottici; nel 1860 mandato da Cavour a Napoli come consigliere di Farini e poi come Ministro della Pubblica Istruzione; nel 1862 nominato Senatore del Regno. La impressione prodotta dalla sua morte ha il suo riflesso nel citato manifesto dei professori di Torino; ma anche nelle commemorazioni che di lui sono state dettate dal sentimento a uomini come Matteucci, come De Luca, come Dumas, come Lessona, come Peyrone tutte pubblicate tra il luglio e il settembre del 1865. E cenni sulla sua vita e sulle sue opere si trovano di anonimi nei dizionari biografici ma specialmente estesa competente e piena di rispettosa e affettuosa venerazione quella della Nuova Enciclopedia Popolare Italiana datata dal 1865-67. Nè si spenge l'eco della sua gloria vissuta poichè il nome suo viene largamente citato e ripetuto specialmente come fondatore della prima scuola italiana di chimica. Nel 1870 Nicola Abate lo commemora in un discorso pronunciato ad Avellino e nel 1877 l'Accademia delle Scienze di Torino chiede ad Alfonso Cossa di farne un solenne elogio per gli Atti della sua illustre compagnia. L'elogio del Cossa tardò sino al 1883 quando si inaugurava il monumento; in quella occasione Stanislao Cannizzaro scrisse il magnifico studio che trova il suo posto in questo volume; Enrico D'Ovidio dettò l'iscrizione che venne apposta sotto il busto, opera pregevole dello scultore Giuseppe de Barbieri e nella quale, dopo la qui documentata prova dell'errore, va corretta per la storia la data di nascita con un facile colpo di scalpello.

* * *

Oggi, dopo ormai quasi settant'anni dalla morte di Raffaele Piria; col volume che l'Associazione Italiana di Chimica volle dedicare a lui; dopo rivendicata appieno la gloria di Stanislao Cannizzaro, mai tanto vivo come quando gli atomi che egli vedeva con gli occhi della mente vengono a loro volta anatomizzati dalla fisica più moderna; dopo rievocati i meriti di Cesare Bertagnini, del Piria discepolo primo e tra i primissimi pionieri della sintesi chimica; dopo pubblicato l'epistolario che riflette il cuore, il pen-

siero e l'opera di questi nostri tre grandi; noi possiamo meglio e con conoscenza di causa ripetere che se non avessimo già avuto Faustino Malaguti bastava Raffaele Piria a fare l'Italia emula degna degli altri popoli anche nella nostra disciplina.

E la dimostrazione sarà completa quando si rifletterà che la crisi da noi più volte rimproverata alla Chimica italiana che precedette il Piria era come ho già detto crisi del tempo, verificatasi in tutti i paesi dopo Lavoisier e dopo Berzelius prima di Liebig e prima di Dumas.

Quando si vorrà distinguere l'epoca dei grandi chimici da quella dei grandi laboratori; quando finalmente si ricorderà a maggior gloria di Raffaele Piria che: come a Cannizzaro dobbiamo la chiarificazione della polemica intorno alle formole e al linguaggio chimico graniticamente fondato sulla geniale teoria di Amedeo Avogadro, così a Raffaele Piria dobbiamo la chiarificazione di un'altra formidabile polemica sorta tra Berzelius, Liebig, Dumas e Gerhardt e cioè tra le dottrine dualistiche, quella delle sostituzioni, quella dei tipi e quella unitaria tutte a furia di poderose scoperte sperimentali sostenute, Raffaele Piria apparrà quale fu. Non inferiore a nessuno dei più grandi pel contributo sperimentale, per la ricchezza di fatti acquisiti alla scienza, per le reazioni da lui scoperte.

Egli, dovrebbero quotidianamente ricordare chimici italiani e stranieri, non si improvvisò a giudice ma divenne arbitro supremo della lite. Dimostrò *sperimentalmente,* con le considerazioni che accompagnavano le sue ricerche, come la molecola in chimica organica doveva essere considerata quale una unità formata da pezzi snodabili ed aventi ognuno la capacità di trasformarsi per sostituzione di alcuni elementi; di modo che questi residui o radicali potevano entrare a far parte di altri complessi atomici, di altre molecole portandovi le loro proprietà particolari e le loro capacità di sostituzione. E finalmente come attraverso le reazioni dei singoli gruppi della molecola si potesse, smontandola, studiarne la costituzione.

Soltanto questo concetto che si sprigiona chiarissimo per la prima volta intiero nella esposizione che Raffaele Piria fa delle sue ricerche sulla Salicina, sulla Populina, sull'Asparagina e che

splende nei progetti di studi accennati nel suo epistolario poteva dar pace alla chimica organica e consentirle quell'immenso progresso che noi abbiamo verificato dopo le agevolazioni che ci hanno creato la dottrina della valenza, specialmente per opera di Kekulé.

Il pensiero di Raffaele Piria procedeva da quello di Dumas, di Liebig e di Gerhardt che avevano avuto a loro fianco Faustino Malaguti; ma se ne distaccava genialmente affermando ancora una volta la caratteristica più bella del genio italiano che, come la luce, è chiarificatore.

INDICE

Lavori scientifici di Raffaele Piria